АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

## ХИМИЯ

СВОДНЫЙ ТОМ

*






№ 6 1961

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ



## СОДЕРЖАНИЕ



Адрес редакции: Москва, Д—219, Балтийская улица, 14

Р

Рефе

Пол
каза
ных
ского
раля
5 фев

ОБ
НА
ПР

6А
Гофф
mist
6А
мия
(бол
6А
Ric
Schu
жиз
6А
Авгу
Belg
№ 8
тел
дея
РЖ
6А
О.
К с
№ 5
6А
раб
Ва
К с
6
Або
Aus
Ins
См
обл
ски
тел
6
Do
ci
lob

Р Е

Рефера

Полнес
каза для
ных про
ского хо
раля 196
5 февр.,

ОБЩ
НАУЧ
ПРЕП

6А1.
Гофф (
mistry
6А2.
мия и
(болг.).
6А3.
Richa
Schule»
жизни
6А4.
Август
Belgiqu
№ 8, 91
тельнос
деятель
РЖХим
6А5.
О. Е. «
К стол
№ 5, 5
6А6.
работ
Валя
К стол
6А7.
Австра
Austra
Inst.»,
Смит
област
ских р
тельно
6А8.
Dora
ciecl
łobędz

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ

# I

Рефераты 6А1—6В92 | № 6 | 25 марта 1961 г.

**Полнее использовать возможности Северного Кавказа для увеличения производства сельскохозяйственных продуктов. Речь на Совещании передовиков сельского хозяйства районов Северного Кавказа 1 февраля 1961 года.** Хрущев Н. С. Газ. «Правда», 1961, 5 февр., № 36, стр. 1—2

**В крепкой и нерушимой дружбе народов — наша сила, залог грядущих побед коммунизма. Речь на Совещании передовиков сельского хозяйства республик Закавказья 7 февраля 1961 года в г. Тбилиси.** Хрущев Н. С. Газ. «Правда», 1961, 12 февр., № 43, стр. 1—3

## А. ОБЩИЙ ОТДЕЛ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ. МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

6А1. **Основоположники химии. Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852—1911).** Танака Макото. «Кагаку, Chemistry Japan», 1960, 15, № 15, 418—420 (японск.)

6А2. **Марселен Бертло.** Шаров Любомир. «Химия и индустрия» (Бълг.), 1960, **32**, № 3, 89—91 (болг.).—Краткий очерк жизни и деятельности. Д. Т.

6А3. **Марселен Бертло (1827—1907).** Grüneberg Richard. Marcelin Berthelot (1827—1907). «Chem. Schule», 1960, 7, № 10, 553—555 (нем.).—Краткий очерк жизни и деятельности. Д. Т.

6А4. **Видный иностранный ученый в Бельгии. Август Кекуле.** Gillis J. Un grand savant étranger en Belgique: «August Kekulé. «Ind. chim. belge», 1960, **25**, № 8, 919—936 (франц.).—Очерк жизни и научной деятельности А. Кекуле. Подробно освещен период его деятельности в Генте (1858—1867 гг.). См. также РЖХим, 1960, № 23, 91155, 91156. Д. Т.

6А5. **Николай Семенович Курнаков.** Звягинцев О. Е. «Ж. прикл. химии», 1960, **33**, № 11, 2385—2389.—К столетию со дня рождения. См. также РЖХим, 1961, № 5, 5А33. Д. Т.

6А6. **Николай Семенович Курнаков и значение его работ для геохимии. (К 100-летию со дня рождения).** Валяшко М. Г. «Геохимия», 1960, № 7, 653—660.—К столетию со дня рождения. Приведен портрет. Д. Т.

6А7. **Г. Дж. Смит — пионер в области фитохимии в Австралии.** Mellor D. P. H. G. Smith — a pioneer in Australian phytochemistry. «Proc. Roy. Austral. Chem. Inst.», 1960, **27**, № 7, 309—316 (англ.).—Генри Джордж Смит (1852—1924) — автор обширных исследований в области, главным образом, эфирных масел австралийских растений. В статье — очерк жизни и научной деятельности, портрет. Д. Т.

6А8. **Памяти профессора Тадеуша Милобендзкого.** Dorabialska Alicja, Świętosławski Wojciech, Górski Andrzej. Profesor dr Tadeusz Miłobędzki (1873—1959). Wspomnienia pozgonne. «Wiadom. chem.», 1960, **14**, № 8, 487—499 (польск.).—Три заметки о жизни и деятельности Т. Милобендзкого (1873—1959) и воспоминания о нем. Приведена библиография научных публикаций его и сотрудников. См. также РЖХим, 1960, № 13, 50711 Д. Т.

6А9. **Профессор Тадеуш Милобендзкий. Некролог.** Wawrzyczek Wiktor. Prof. Tadeusz Miłobędzki. Obituary. «Nature» (Engl.) 1960, **187**, № 4742, 991 (англ.)

6А10. **Анатолий Федорович Капустинский (29.XII. 1906—26.VIII.1960).** Яцимирский К. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, **3**, № 5, 779—782.—Некролог. Приведен портрет. См. также РЖХим, 1961, № 4, 4А12. Д. Т.

6А11. **Александр Абрамович Ельянов [Некролог].**—«Заводск. лаборатория», 1960, **26**, № 11, перед стр. 1199.—А. А. Ельянов (1902—1960) — руководитель сектора научных связей Центр. н.-и. ин-та черной металлургии, заместитель ответственного редактора журнала «Заводская лаборатория». Приведен портрет. Д. Т.

6А12. **Густав Пистор.** Lang H. Gustav Pistor (1872—1960). «Z. Elektrochem.», 1960, **64**, № 7, 877—979 (нем.).—Некролог. Приведен портрет. См. также РЖХим, 1960, № 21, 83609. Д. Т.

6А13. **С. В. Рушковский [Некролог].**—«Маслоб.-жир. пром-сть», 1960, № 11, 48.—Сергей Владимирович Рушковский (1886—1960) — биохимик, специалист по растительным маслам, автор ряда исследований в области биохимии масличных культур. Приведен портрет. Д. Т.

6А14. **О научной деятельности профессора Михаила Павловича Воларовича в связи с шестидесятилетием со дня его рождения.**—«Коллоидн. ж.», 1960, **22**, № 5, 513—523.—М. П. Воларович — ученый физик, автор обширных исследований в области физ.-хим. свойств высоковязких жидкостей и дисперсных систем, в частности расплавленных стекол и горных пород, торфа, смазочных масел, лакокрасочных материалов и др. Приведен портрет и библиография научных работ. Д. Т.

6А15. **60-летие Курта Мотеса.**—. Kurt Mothes 60 Jahre. «Chem. Techn.», 1960, **12**, № 10, 619 (нем.).—Краткий биографич. очерк; портрет. Проф. К. Мотес (род. 1900) — видный исследователь в области биохимии и физиологии растений. Д. Т.

**6A16. К 60-летию профессора Вацлава Говорки.** Sýkora V. K šedesátým narozeninám prof. inž. dr. Václava Hovorky. «Chem. listy», 1960, 54, № 4, 411—412 (чешск.).—См. также РЖХим, 1961, № 3, 3A34. Д. Т.

**6A17. Роль инженера-химика в создании новых промышленных процессов.** Gardy M. H. Papel de la ingeniería química en la creación de nuevos procesos industriales. «Afinidad», 1960, 17, № 207, 130—133 (исп.; рез. франц., англ.).—Рассматривается вопрос квалификации и профиля специалиста инж.-хим. дела. Д. Т.

**6A18. Проблема химической аппаратуры и роль инженера-механика в ее проектировании.** Dyduszyński Jan. Zagadnienie aparatury chemicznej i rola inżyniera-mechanika w jej projektowaniu. Przegl. mech., 1960, 19, № 9, 237—241 (польск.).—Рассматривается специфика химико-технологич. процессов и аппаратуры, характер соответствующей научно-технич. дисциплины, роль и задачи проектировщика, подготовка специалистов. Д. Т.

**6A19. Программа развития химической промышленности Советского Союза.** Lingelbach Alfons. Das Chemieprogramm der Sowjetunion. «Chem. Schule», 1960, 7, № 10, 534—542 (нем.).—Статья для учителей. Дан очерк достигнутых успехов и перспектив дальнейшего развития по семилетнему плану 1959—1965 гг. Д. Т.

**6A20. Стандартизация в химической промышленности. К одной из проблем IX пленума ЦК СЕПГ.** Pittelkau Kurt. Standardisierung in der chemischen Industrie. Zu einem Problem des 9. Plenums. «Chem. Schule», 1960, 7, № 10, 505—510 (нем.).—Статья для учителей химии. Очерк основ, состояния и задач стандартизации в хим. пром-сти ГДР. Д. Т.

**6A21. О теплопереносе в химико-технических реакционных аппаратах.** Wirthgen Walter. Bemerkungen zum Wärmetransport in chemisch-technischen Reaktionsapparaten. «Chem. Schule», 1960, 7, № 10, 542—552 (нем.).—Статья для учителей химии. Теоретич. основы и их применение в курсе химии в общеобразовательной политехнич. школе. Д. Т.

**6A22. Развитие химико-фармацевтического анализа в России (XIX век).** Бернштейн В. Н., Фортунатов С. П. «Уч. зап. Пятигорский фармацевт. ин-т», 1959, 4, 214—227

**6A23. Из истории введения лабораторного практикума в преподавании химии.** Tommila Eero. Kemian laboratorio-opetuksen varhaishistoriaa. «Suomen kem.», 1960, 33, № 10, A199—A201 (финск.; рез. англ.).—В связи с 200-летием со дня рождения Юхана Гадолина (см. также РЖХим, 1961, № 4, 4A2) дан краткий общий очерк истории введения лабор. практикума в разных странах. Д. Т.

**6A24. Краткие лабораторные курсы для операторов станций очистки сточных вод.** Shapiro M. A., Weisberg E. Laboratory short course for treatment plant operators. «J. Water Pollution Control Federat.», 1960, 32, № 3, Part 1, 328—330 (англ.).—Сведения об организации, учебной программе и практике проведения курсов, организованных при Питсбургском ун-те (шт. Пенсильвания, США). Д. Т.

**6A25. Метод проведения курса гальванотехники.** Cook A. Everett. A method for conducting an electroplating course. «Plating», 1960, 47, № 7, 814—818 (англ.).—Приведены сведения об организации, учебной программе и практике проведения курсов, организованных Амер. об-вом гальванотехников в г. Портланде, шт. Орегон (ноябрь 1959 г.— февраль 1960 г.). Д. Т.

**6A26. Некоторые важные проблемы в области преподавания химии.** Rossa Eberhard. Einige wichtige Probleme auf dem Gebiet des Chemieunterrichts. «Chem. Schule», 1960, 7, № 10, 510—520 (нем.).—Обстоятельная статья, в которой на основе работы конференции школьных учителей химии, работников методич. учреждений и педагогич. ин-тов (Берлин, июль 1960 г.), посвященной годичным итогам преподавания по новому учебному плану, рассматривается ряд методич. вопросов (хим. символика, стехиометрия, хим.-технологич. процессы, демонстрационные и ученические опыты, устойчивость и практичность знаний, повышение самостоятельности учащихся, проведение практикумов), а также вопросы о материальном обеспечении школьных учебных экспериментов и о связи преподавания химии с основными идеологич. и политич. вопросами. Д. Т.

**6A27. Формирование понятий о строении вещества при начальном изучении химии.** Ходаков Ю. В., Дризовская Т. М. «Докл. Акад. пед. наук РСФСР», 1960, № 4, 33—34.—Исходя из положения, что учащимися VII и VIII классов средней школы закон постоянства состава хим. соединений воспринимается с трудом, авторы провели в трех школах спец. сравнительный эксперимент, показавший нецелесообразность изучения этого закона в 8-летней школе. При исключении его из программы следует увеличить число расчетных и эксперим. задач, разъясняющих колич. смысл хим. ф-л и ур-ний. Д. Т.

**6A28. Многообразные формы самостоятельности [учащихся в процессе школьного обучения].** Scherzer Manfred. Vielseitige Formen der Selbsttätigkeit. «Chem. Schule», 1960, 7, № 10, 520—526 (нем.).—Автор излагает конкретно свой опыт стимулирования активности учащихся в процессе изучения школьного курса химии (контроль успеваемости; упражнения; активное участие в уроках; работа с наглядными пособиями; работа с учебником). Д. Т.

**6A29. Контрольно-лабораторные упражнения по химии.** Малчева З., Кисова Д. Контрольно-лабораторни упражнения по химия. «Биол. и химия» (Бълг.), 1960, 3, № 4, 19—23 (болг.).—Подробно изложен опыт проведения в VIII—XI классах средней школы контрольных эксперим. работ. Д. Т.

**6A30. Производственная практика для приобщения химической профессии.** Димова Мария, Попов Георги. Производствена практика за овладяване на химична професия. «Биол. и химия (Бълг.)», 1960, 3, № 3, 30—32 (болг.).—Из опыта подготовки учащихся XI класса средней школы (Болгария) к профессии химика-лаборанта. Д. Т.

**6A31. Ознакомление учащихся с электрохимическим производством.** Тимофеева Н. И. «Химия в школе», 1960, № 5, 35—40.—Приводятся подробные методики 8 уроков (включая экскурсию на цинковый завод) в IX классе средней общеобразовательной политехнич. школы с производственным обучением. Д. Т.

**6A32. Экскурсия на сахарный завод.** Пенева Нина. Една екскурзия до захарния завод в Горна Оряховица. «Биол. и химия» (Бълг.), 1960, 3, № 4, 41—43 (болг.).—Из опыта проведения экскурсии учащихся X класса средней школы. Д. Т.

**6A33. Внеклассная работа по химии, связанная с жизнью.** Голобородько М. Я. «Химия в школе», 1960, № 5, 72—79.—Подробно излагается положительный опыт автора по организации и проведению в VII классах средней школы внеклассной работы по темам «Вода», «Горение» и «Воздух». Д. Т.

**6A34. Рабочие ящики и рабочие доски в преподавании химии.** Eisenhuth Wolfgang. Arbeitskästen und Arbeitsbretter im Chemieunterricht. « Chem. Schule», 1960, 7, № 10, 526—534 (нем.).—В последние годы в ГДР в связи с широким введением лабор. практикума в школьное преподавание химии и недостаточной пока обеспеченностью школ спец. хим. лабораториями разработано значительное число приспособлений в виде ящиков (для учебного комплекта принадлежностей и реактивов) и рабочих досок (помещаемых на столы в обычных классных комнатах). В статье дан систематизированный обзор ряда типов этих приспособлений. Д. Т.

6А35. **Прибор для получения газов в школьных опытах.** Hanf Winfried. Ein einfacher Gasentwickler für Schülerversuche. «Chem. Schule», 1960, 7, № 10, 552—553 (нем.).—Прибор представляет собой обычную U-образную трубку с кранами на шлифах. Жидкий и твердый реагенты (напр., $H_2SO_4$ и Zn) разделяются слоем стеклянной ваты. Д. Т.

6А36. **Аппарат для получения и демонстрации гремучего газа.** Митков Ив. Апарат за получаване и демонстриране на гърмящ. газ. «Биол. и химия» (Бълг.), 1960, 3, № 4, 57—58 (болг.).—Описание постоянной лабор. установки для школьного преподавания. Д. Т.

6А37. **Опыты по смещению обратимых химических реакций.** Полоеин В. С. «Химия в школе», 1960, № 5, 62—64.—Описаны демонстрационные опыты для р-ции $NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$. Д. Т.

6А38. **Действующая схема для демонстрации принципа работы контактного аппарата при производстве серной кислоты.** Бондарева К. Г. «Химия в школе», 1960, № 5, 64—65.—Описание установки, изготовленной в школьном хим. кружке. Д. Т.

6А39. **Разложение углекислого кальция путем нагревания электрическим током.** Николова Рада. Разлагане на калциев карбонат чрез нагряване с електричен ток. «Биол. и химия» (Бълг.), 1960, 3, № 4, 54—55 (болг.).—Описание установки для школьных демонстрационных опытов. Д. Т.

6А40. **Опыты по теме «Железо».** Вальков Ф. А., Нестеренко Л. А. «Химия в школе», 1960, № 5, 56—61.—Подробное описание школьных опытов (восстановление $Fe_2O_3$ окисью углерода, сжигание Fe, самовозгорание Fe на воздухе, получение $K_2FeO_4$ и $BaFeO_4$, опыты по коррозии Fe, обратимое взаимодействие Fe с водяным паром). Д. Т.

6А41. **Применение катализаторов в лабораторном опыте получения метана.** Гапоненко И. М. «Химия в школе», 1960, № 5, 65—66.—Экспериментально подбирались катализаторы для улучшения условий школьного опыта получения $CH_4$ из $CH_3COONa$ и натронной извести. Найдено, что наиболее подходящими оказались металлич. Fe и Zn. С катализатором р-ция проходит быстрее и состав выделяющегося газа более благоприятный для демонстрации свойств $CH_4$, чем без катализатора. Д. Т.

6А42. **Установка для демонстрации опытов по газификации твердого топлива.** Черняк И. А. «Химия в школе», 1960, № 5, 67—69.—Описание установки и порядка проведения опытов (получение и изучение свойств CO, получение воздушного газа, получение водяного газа). Д. Т.

6А43. **Исследование природной воды в связи с ее практическим использованием.** Бончева Б. Изследване на природна вода във връзка с приложението и в практиката. «Биол. и химия» (Бълг.), 1960, 3, № 1, 53—57 (болг.).—Подробно описано проведение работы по анализу воды в хим. кружке IX класса средней школы. Д. Т.

6А44. **Изготовление нити искусственного шелка.** Бончева Б., Влаевски Г. Получаване нишки от изкуствена коприна. «Биол. и химия» (Бълг.), 1960, 3, № 4, 55—56 (болг.).—Описан демонстрационный опыт прядения медноаммиачного искусств. шелка. Д. Т.

6А45. **Изучение темы «Глюкоза».** Малчева З. Изучаване на темата «Гроздена захар».— «Биол. и химия» (Бълг.), 1960, 3, № 4, 17—19 (болг.).—Подробная методика двух уроков в средней школе. Д. Т.

6А46. **Полиметилметакрилат.** Загудаев Д. С., Щербинин В. А. «Химия в школе», 1960, № 5, 69—71.—Описаны два школьных опыта полимеризации метилметакрилата с инициатором $(C_6H_5COO)_2$ или $H_2O_2$ + + активатор. Д. Т.

---

6А47. **Д. И. Менделеев. Научный архив. Растворы.** Сост. Добротин Р. Б. (Ин-т истории естествозн. и техн. АН СССР. Комис. по разработке научн. наследия и изд. тр. Д. И. Менделеева. Музей-архив Д. И. Менделеева при Ленингр. ун-те). М.— Л., АН СССР, 1960, 179 стр., илл., 10 р.

6А48. **Начала общей химии.** Young Jay A. Elements of general chemistry. Englewood Cliffs. N. J.— London, Prentice — Hall, 1960, VIII, 466 pp., ill., 63 sh. (англ.)

6А49. **Введение в химию.** Bishop Arthur Henry Burdwick, Locket George Hazlewood. Introduction to chemistry. 2nd. ed. Oxford, Clarendon Press, 1960, 326 pp., ill., 12 sh. 6 d. (англ.)

6А50. **Опыты по общей химии.** Drago Russell S., Brown Theodore L. Experiments in general chemistry. Boston, Allyn and Bacon, 1960, IX, 236 pp., ill., 3.95 doll. (англ.)

6А51. **Химия для колледжей. Изд. 7-е.** Smith Alexander. College chemistry. 7th ed. Ehret William F. New York, Appleton — Century — Crofts, 1960, VIII, 947 pp., XIII pp., 7.75 doll. (англ.)

6А52. **Практическая школьная химия.** Pollock James Richard Allen. A practical school chemistry. London, Christophers. S. l., 1960, 256 pp., ill., 10 sh. 6 d. (англ.)

6А53. **Уроки по химии в VIII классе средней школы. Из опыта работы.** Савицкий С. Н. Ташкент, Учпедгиз УзССР, 1960, 146 стр., илл., 2 р. 65 к.

## НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

6А54. **Pure and Applied Chemistry (Чистая и прикладная химия).** Internat. Union Pure and Appl. Chem., London, Butterworth and Co.—(Журнал Международного союза чистой и прикладной химии. Выходит с 1960 г., четыре выпуска в каждом томе. Подписная цена 6 ф. ст. или 18 долл. Задача журнала — сосредоточить в одном издании все научные и информационные публикации органов Союза (комиссий, секций, отделений), ранее выпускавшиеся раздельно в форме брошюр, проспектов и т. п. изданий. В журнале будут также помещаться материалы соответствующих конгрессов и симпозиумов, организуемых в рамках Международного совета научных союзов (I. C. S.U.). (Сокращенное название в РЖ — «Pure and Appl. Chem.»). Д. Т.

6А55. **Journal of the Portland Cement Association Research and Development Laboratories (Журнал Исследовательских лабораторий Ассоциации по портландцементу).** Portland Cement Assoc. Skokie, Ill.—Выходит с 1959 г., три выпуска в год. В соответствии с задачами и характером деятельности Исследовательских лабораторий Ассоциации журнал посвящен узкой области — цементам и бетонам,— но притом с самым широким охватом тематики в этой области — от физ. и физ.-хим. проблем до вопросов технологии и применения. Намечается помещать оригинальные эксперим. работы, выполненные как в своих лабораториях, так и в других местах, а также обзорные, дискуссионные и теоретич. статьи. (Сокращенное название в РЖ — «J. Portland Cement Assoc. Res. and Developm. Labs»). Д. Т.

6А56. **Cryogenics. An international journal of low temperature engineering and research (Криогеника. Международный журнал по низкотемпературной технике и исследованиям).** London — New York, Heywood and Co. Ltd.—Ежеквартальный журнал. Выходит с сентября 1960 г. Подписная цена 5 ф. ст. или 15 долл. или 90 франц. франков (новых) в год. Помещает: оригинальные статьи (на англ. яз. с резюме, на англ., франц., нем. и русск. яз.) по всем теоретич. и прикладным аспектам исследований и инженерной тех-

ники в области низких температур; краткие технич. заметки; рецензии на новые книги; текущую библиографию статей, опубликованных в других журналах; обзорные статьи (в каждом номере), написанные по заказу редакции авторитетными специалистами. Кроме того, помещаются в форме писем в редакцию краткие предварительные сообщения о важных результатах проводимых исследований (для публикации в ближайшем номере должны поступать в редакцию не позднее 6 недель до даты выпуска номера). Адреса для направления рукописей: из европейских стран — Prof. L. Weil, Institut Fourier, Place du Doyen-Gosse, Grenoble, Франция; из стран Дальнего Востока — Dr. K. Mendelsson, F.R.S., The Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford, Англия. (Название в РЖ — «Criogenics»). Д. Т.

6А57. **World Neurology. (Мировая неврология).** World Federat. Neurol. Minneapolis, Minn., Sancet Publs, Inc.—Официальный журнал Мировой неврологич. федерации. Выходит ежемесячно с июля 1960 г. Подписная цена 15 долл. в год. Помещаются оригинальные работы и обзорные статьи по широкой тематике, охватывающей различные разделы и аспекты неврологии и смежные области науки; в частности, помещаются материалы, представляющие интерес для биохимиков. Статьи печатаются на англ., франц., нем. или исп. языке и снабжаются резюме на остальных трех языках. (Сокращенное название в РЖ — «World Neurol.»). Д. Т.

6А58. **Acta Medica Polona. (Польский медицинский журнал). Litterae fac. scient. med. Acad. scient. polona.** Varsoviae.—Журнал выходит с 1960 г. Издается Отделением мед. наук Польской АН. Предназначен для публикации польских работ в порядке международного научного общения и в целях его развития. Материалы печатаются на английском и других языках, принятых в качестве официальных на международных научных конгрессах и встречах. Многие статьи в журнале представляют интерес для биохимиков. (Сокращенное название в РЖ — «Acta med. polona»). Д. Т.

# Б. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

6Б1. **Элементы теории рассеяния света. I. Рассеяние света в газах, жидкостях, растворах и дисперсия малых частиц.** Heller Wilfried. Elements of the theory of light scattering. I. Scattering in gases, liquids, solutions, and dispersions of small particles. «Rec. Chem. Progr.», 1959, 20, № 4, 209—233 (англ.).—Систематическое изложение теории рассеяния света.

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЯДЕР

Редактор *А. Б. Алмазов*

6Б2. **Современное положение в области ядерных реакций при средних энергиях.** Colli L. La situazione attuale nel campo delle reazioni nucleari alle energie intermedie. «Nuovo cimento», 1960, 16, № 1, Suppl., 67—75 (итал.).—Дан краткий обзор эксперим. работ по изучению прямых взаимодействий в ядерных р-циях при средних энергиях. Рассмотрены р-ции срыва $(d, p)$ и р-ции подхвата $(n, d)$ и $(p, d)$. Ядерные р-ции при средних энергиях являются хорошим средством изучения ядер, характеристик ядерных уровней и параметров ядерного потенциала. Р. Ф.

6Б3. **Вибрационное возбуждение четно-четных ядер.** Jean Maurice. Les excitations vibrationnelles des noyaux pair-pair. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 416—423 (франц.; рез. англ.).—Обзор. Е. Г.

6Б4. **Исследование реакций $(He^3, p)$, $(He^3, d)$ и $(He^3, \alpha)$ на $C^{12}$ при энергиях [ионов $He^3$] 6—10 *Мэв*.** Hinds S., Middleton R. An investigation of the $(^3He, p)$, $(^3He, d)$ and $(^3He, \alpha)$ reactions with $^{12}C$ at bombarding energies between 6 and 10 MeV. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 75, № 5, 745—753 (англ.).—Измерялись угловые распределения для некоторых групп протонов, дейтронов и $\alpha$-частиц, возникающих при облучении $C^{12}$ ядрами $He^3$ с энергией 5,98, 8,83, 9,37 и 10,14 *Мэв*. Измерены также функции возбуждения при энергиях 5,7—10,23 *Мэв* для угла 10° (Л-система). Характер углового распределения указывает на преобладание прямых процессов в р-циях $(He^3, d)$ и $(He^3, \alpha)$. Угловое распределение протонов указывает на характер срыва как на основной только при образовании ядра $N^{14}$ в основном и первом возбужденном состояниях (2,31 *Мэв*) по р-ции $(He^3, p)$. В случае возбуждения других состояний имеется существенный вклад составного ядра. Обсуждаются возможные причины этого в связи с тем, что р-ции $Be^9(He^3, p)B^{11}$ и $O^{16}(He^3, p)F^{18}$ имеют характер срыва. В. Карнаухов

6Б5. **Угловые распределения продуктов реакции $Li^6(p, \alpha)He^3$ при энергиях 100—300 *кэв*.** Bouchez R., Delorme C., Fleury J., Krafft J., Perrin P., Goldman L., Mlle, Boge M., Dudek B. La distribution angulaire de la réaction $Li(p, \alpha)He$ de 100 à 300 keV. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 346—348 (франц.; рез. англ.).—Р-ция $Li^6(p, \alpha)He^3$ изучалась в интервале энергий протонов 100—300 *кэв*. $He^3$ и $\alpha$-частицы регистрировались под углами 30°—150°. Показано, что частицы $He^3$ испускаются преимущественно в направлении вперед при низких энергиях порядка 100 *кэв*. Угловые распределения $He^3$, полученные для $E_p = 200$, 230, 270 и 300 *кэв*, не могут быть объяснены с помощью только *s*- и *p*-волн и указывают на наличие процесса прямого взаимодействия при таких низких энергиях. Р. Ф.

6Б6. **Изучение реакций $Be^9(He^3, p)B^{11}$ и $Be^9(He^3, d)B^{10}$ в области энергий $He^3$ 5,7—10,2 *Мэв*.** Hinds S., Middleton R. A study of the $^9Be(^3He, p)^{11}B$ and the $^9Be(^3He, d)^{10}B$ reactions in the energy range 5.7 to 10.2 MeV. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 75, № 5, 754—761 (англ.).—Измерены угловые распределения в функции возбуждения для десяти групп протонов и пяти групп дейтронов, возникающих при облучении $Be^9$ ионами $He^3$. Угловое распределение большинства протонных групп имеет направленность вперед, что указывает на преобладающий вклад прямого взаимодействия. Функции возбуждения, снятые для угла 10° (в Л-системе), имеют плавный вид. Угловые распределения всех групп дейтронов имеют вид, типичный для р-ций срыва. Функции возбуждения и угловые распределения для р-ций $(He^3, d)$ удовлетворительно согласуются с расчетами по теории срыва в борновском приближении. В. Карнаухов

6Б7. **Реакция $B^{11}(t, p_0)B^{13}$ и дефект масс $B^{13}$.** Muto J., Barros F. de S., Jaffe A. A. The reaction $^{11}B(t, p_0)^{13}B$ and the mass excess of $^{13}B$. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 75, № 6, 929—931 (англ.).—Предлагается метод изучения ядра $B^{13}$ с помощью р-ции $B^{11}(t, p_0)B^{13}$. Наблюдалась только одна группа протонов из р-ции

$B^{11}(t\,p_0)B^{13}$, соответствующая основному состоянию $B^{13}$. Установлено, что $Q$ р-ции равно $0{,}233 \pm \pm 0{,}004$ *Мэв*. Рассчитано, что дефект масс $B^{13}$ равен $20{,}397 \pm 0{,}009$ *Мэв*. Угловое распределение протонов удовлетворительно описывается квадратом сферич. функции Бесселя $j_l^2(kr)$ при $r = 4{,}7$ ферми и $l = 0$. Предполагается, что ядро $B^{11}$ захватывает пару нейтронов с антипараллельными спинами в состояние $p_{1/2}$; следовательно, спин и четность основного состояния $B^{13}$ $^3/_2^-$. В. Карнаухов

**6Б8. Сечение реакции $Ne^{20}(p,\gamma)Na^{21}$.** Thomas G. C., Tanner N. W. The cross section of $^{20}Ne(p,\gamma)^{21}Na$. «Proc. Phys. Soc.», 1960, **75**, № 4, 498—501 (англ.).—Изучалось сечение $\sigma$ резонансного захвата протона ядром неона $Ne^{20}(p,\gamma)Na^{21}$. Выход р-ции оказался равным $(6{,}5 \pm 0{,}3)\cdot 10^{-10}$ атомов $Na^{21}$ на один протон. Сечение представлено в виде $\sigma = SE^{-1}\cdot\exp(-2\pi Z_1 Z_2 e^2/hv)$, где $Z_1 e$ и $Z_2 e$ — заряды протона и ядра мишени. В предположении $\Gamma_p \gg \Gamma_\gamma$ получено: $\omega\Gamma_\gamma = 1{,}13 \pm 0{,}07$ *эв*. Учет этого результата при расчете сечения нерезонансного захвата протона в р-ции $Ne^{20}(p,\gamma)Na^{21}$ (РЖХим, 1960, № 7, 25363) приводит к значению параметра $S$, равному $10{,}4 \pm 1{,}7$ *кэв барн*. При энергиях $\sim 25$ *кэв*, характерных для протонов в звездах, это соответствует значению $S = 40$ *кэв барн*. Из резюме авторов

**6Б9. Обменная реакция переноса $Al^{27}(N^{14},Mg^{27})O^{14}$.** Pinajian J. J. The exchange transfer reaction $Al^{27}(N^{14},Mg^{27})O^{14}$. «Nucl. Phys.», 1960, **17**, № 1, 44—53 (англ.).—Измерялся выход для р-ции $Al^{27}(N^{14},Mg^{27})O^{14}$, которая может быть описана как р-ция одновременного переноса нейтрона из одного ядра и протона из другого. $Mg^{27}$ выделялся химически. Выход р-ции определялся с помощью абс. счета $\gamma$-излучения. За мишенью помещалась вторая алюминиевая фольга для определения кол-ва $Mg^{27}$, который образуется из $Al^{27}$ под действием нейтронов. Отношение выходов из первой и второй фольг равно 1,54 : 1,00. Для определения выхода р-ции $O^{16}(N^{14},3p)Mg^{27}$ использована толстая мишень ZnO. Для энергии 27,6 *Мэв* сечение оказалось равным 110 *мбарн*, выход $Mg^{27}$ составляет 1,5% от полного выхода. Выход $Mg^{27}$ ($T_{1/2} = 9{,}45$ мин.) из толстой мишени алюминия для ионов азота с энергией 27,6 *Мэв* составляет $13{,}6\cdot 10^{-12}$ ядра на ион. Сечение равно $2{,}2 \pm \pm 1{,}0$ *мбарн*. $Mg^{27}$ не может быть образован путем таких р-ций с испарением легких частиц, как $Al^{27}(N^{14},3\alpha 2p)Mg^{27}$. Обсуждаются другие возможные механизмы образования $Mg^{27}$. Р. Ф.

**6Б10. Исследование реакции подхвата на ядрах $P^{31}$ и $S^{32}$.** Colli L., Marcazzan M. G., Merzari F., Sona P. G., Tonolini F. Measurements on pick-Up reactions in $^{31}P$ and $^{32}S$. «Nuovo cimento», 1960, **16**, № 6, 991—996 (англ.; рез. итал.).—Измерены угловые распределения дейтронов в р-циях $P^{31}(n,d)Si^{30}$ и $S^{32}(n,d)P^{31}$ с образованием остаточных ядер в основных состояниях. Энергия нейтронов 14,1 *Мэв*. В обеих р-циях изотропная часть углового распределения имеет небольшую интенсивность, что свидетельствует о том, что вклад процесса испарения мал. Величины дифференциальных сечений в максимуме, полученные после вычитания изотропной компоненты, равны $14{,}5 \pm \pm 3$ *мбарн/стерадиан* для р-ции $P^{31}(n,d)Si^{30}$ и $14{,}4 \pm \pm 4$ *мбарн/стерадиан* для р-ции $S^{32}(n,d)P^{31}$. Сечения обеих р-ций оказались одинаковыми, хотя $P^{31}$ содержит один протон во внешней s-оболочке, а $S^{32}$ — два. А. Оглоблин

**6Б11. Реакция $Cu^{65}(\gamma,3n)$ и ее влияние на использование реакции $Cu^{63}(\gamma,n)$ для контрольного измерения тормозного излучения.** Aitken M. J., Middlemas N. $Cu^{65}(\gamma,3n)$ reaction and its bearing on the use of the $Cu^{63}(\gamma,n)Cu^{62}$ reaction for bremsstrahlung monitoring. «Phys. Rev.» 1960, **117**, № 4, 1111—1112 (англ.).—Путем регистрации $\beta^+$-активности $Cu^{62}$ определен выход р-ции $Cu^{65}(\gamma,3n)$ для нескольких значений максим. энергии тормозного излучения от порога до 110 *Мэв*. Облучению подвергались образец, обогащенный $Cu^{65}$, и образец из естеств. меди. Отношение активностей $Cu^{62}$, возникающих при облучении обоих образцов, при 28,8 *Мэв* равно $0{,}0017 \pm 0{,}0021$, при 38,2 *Мэв* $0{,}0285 \pm \pm 0{,}0017$, при 70 *Мэв* $0{,}0411 \pm 0{,}0007$ и при 110 *Мэв* $0{,}0444 \pm 0{,}0007$. Интегральное сечение $(\gamma,3n)$ равно $0{,}037 \pm 0{,}004$ *Мэв мбарн*, причем $\sim 90\%$ его величины приходится на интервал энергии от порога до 70 *Мэв*. Б. Юрьев

**6Б12. Изучение тяжелых изотопов In с нечетными массовыми числами путем наблюдения $(\gamma,p)$-реакции на Sn.** Yuta H., Morinaga H. Study of heavy odd-mass indium isotopes from the $(\gamma,p)$ reaction on tin. «Nucl. Phys.», 1960, **16**, № 1, 119—137 (англ.).—В результате облучения окиси олова, обогащенной изотопами $Sn^{120}$, $Sn^{122}$ и $Sn^{124}$, и природного олова тормозным излучением с максим. энергией 25 *Мэв* открыты новые изотопы — $In^{121}$, $In^{123}$ и их изомеры. Активность $In^{119}$, о которой сообщалось ранее, приписана $In^{119g}$. При изучении свойств новых изотопов получены следующие $T_{1/2}$ (первые числа), $E_\beta$ (в *Мэв* — вторые числа), $E_\gamma$ (в *Мэв* — третьи числа): $In^{119g}$ 2,3 мин.; 1,6; 0,77, $In^{121g}$ 30 сек.; —; 0,94; $In^{123g}$ 10 сек.; —; 1,10; $In^{121m}$ 3,1 мин.; 3,7; —; $In^{123m}$ 36 сек.; 4,6; —. Предложены схемы распада и высказаны предположения о характеристиках уровней. Все характеристики распада согласуются с систематикой модели оболочек. Определены также относительные выходы $(\gamma,p)$-реакции на Sn. Р. Ф.

**6Б13. Реакции $(n,2n)$ и $(\gamma,n)$ на $Au^{197}$.** Бак М. А., Петржак К. А., Чэнь Тя-мэй. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, **24**, № 7, 818—819.—Изучалась р-ция $(n,2n)$ при энергии нейтронов 14 *Мэв* и $(\gamma,n)$ при максим. энергии $\gamma$-квантов $\sim 14$ *Мэв* на ядрах $Au^{197}$. В обоих случаях образуется ядро $Au^{196}$. Исследование $\beta$-активности образцов $Au^{197}$ показало, что при нейтронном облучении появляются две активности с $T_{1/2}$ $9{,}7 \pm 0{,}3$ часа и $5{,}6 \pm 0{,}1$ дня, а при фотонейтронном процессе присутствует лишь долгоживущая активность. Верхняя граница $\beta$-спектра равна 250 *кэв*. Р. Ф.

**6Б14. Энергетические уровни $Li^6$ и $He^6$ согласно реакциям $Li^7(He^3,\alpha)Li^6$ и $Li^7(t,\alpha)He^6$.** Allen K. W., Almqvist E., Bigham C. B. Energy levels of $^6Li$ and $^6He$ from a study of the $^7Li(^3He,\alpha)^6Li$ and $^7Li(t,\alpha)^6He$ reactions. «Proc. Phys. Soc.», 1960, **75**, № 6, 913—928 (англ.).—Измерены спектры $\alpha$-частиц из р-ций $Li^7(He^3,\alpha)Li^6$ и $Li^7(t,\alpha)He^6$. Наблюдались уровни $He^6$ с энергиями 1,71 и 3,4 *Мэв* и уровни $Li^6$ 2,19; 3,56; 5,35; 5,6; 6,63; 7,4; 8,37 и 9,3 *Мэв*. Эти состояния классифицируются по изотопич. спину с использованием предположения о зарядовой независимости ядерных сил и сохранения изотопич. спина. Положение, спины и четности уровней удовлетворительно описываются с помощью модели промежуточной связи Инглиса при параметре $a/K = 1{,}3$. В. Карнаухов

**6Б15. Уровни $N^{16}$ по данным о рассеянии быстрых нейтронов на $N^{15}$.** Sikkema C. P. Levels in $^{16}N$ from scattering of fast neutrons by $^{15}N$. «Physica», 1960, **26**, № 6, 379—380 (англ.)

**6Б16. Уровни энергии ядра $Si^{28}$ согласно реакции $Al^{27}(p,\gamma)Si^{28}$.** Endt P. M., Heyligers A. Energy levels in $^{28}Si$ from the $^{27}Al(p,\gamma)^{28}Si$ reaction. «Physica», 1960, **26**, № 4, 230—254 (англ.).—Исследованы спектры $\gamma$-лучей 12 резонансов р-ции $Al^{27}(p,\gamma)Si^{28}$ при энергиях протонов 500—800 *кэв*. Определены соотношения вероятностей различных переходов с резонансных уровней и более низколежащих уровней с энергией 1,783; 4,623; 6,28; 6,88; 7,37; 7,42; 7,93; 8,32; 8,41; 8,59; 8,92; 9,31; 9,38; 9,49; 9,76 и 10,71 *Мэв*. Уровни с энергией 9,31; 9,38 и 10,71 *Мэв*, по всей вероятности, характеризуются $T = 1$. Они должны соответствовать основ-

ному состоянию и уровням с энергией 0,03 и 1,37 *Мэв* ядра $Al^{28}$ с характеристиками 3+, 2+ и 1+ соответственно. Р. Ф.

**6Б17. Уровни энергии $P^{29}$, $Cl^{33}$ и $Sc^{41}$ согласно реакции $(d, n)$.** Macefield B. E. F., Towle J. H. Energy levels of $^{29}P$, $^{33}Cl$ and $^{41}Sc$ from $(d, n)$ reactions. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 76, № 1, 56—64 (англ.).—Методом времени пролета изучался спектр нейтронов из р-ций $Si^{28}(d, n)P^{29}$, $S^{32}(d, n)Cl^{33}$ и $Ca^{40}(d, n)Sc^{41}$. Разрешены группы нейтронов, соответствующие уровням $2,42 \pm 0,04$ и $3,13 \pm 0,03$ *Мэв* в $P^{29}$, $2,11 \pm 0,06$ и $2,53 \pm 0,06$ *Мэв* в $Cl^{33}$. Только одна группа нейтронов отнесена к р-ции $Ca^{40}(d, n)Sc^{41}$ ($Q = -2,86 \pm 0,02$ *Мэв*). Р. Ф.

**6Б18. Исследование уровней ядра $Cl^{35}$.** Антуфьев Ю. П., Вальтер А. К., Гончар В. Ю., Копанец Е. Г., Львов А. Н., Цытко С. П. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 7, 877—883.—С целью изучения уровней ядра $Cl^{35}$ исследована р-ция $S^{34}(p, \gamma)Cl^{35}$ с использованием моноэнергетич. пучка протонов от электростатич. генератора на 4 *Мэв*. γ-Лучи регистрировались кристаллом CsJ(Tl). Измерялись функция возбуждения, спектры и угловые распределения γ-лучей для данной р-ции. Наблюдено 44 узких резонанса в интервале энергий 0,6—1,9 *Мэв*, которые приписаны из-за отсутствия наведенной β-активности изучаемой р-ции. Анализ полученных спектров и угловых распределений позволяет сделать выводы о значениях спина и четности резонансных и первого низколежащего уровня ядра $Cl^{35}$, а также о схеме γ-переходов между этими уровнями. Г. Петров

**6Б19. Изучение энергетических уровней $Sc^{43}$, $Ti^{45}$, $V^{47}$, $V^{49}$, $V^{50}$, $Zn^{65}$.** McCallum G. J., Ferguson A. T. G., Mani G. S. A study of energy levels in $Sc^{43}$, $Ti^{45}$, $V^{47}$, $V^{49}$, $V^{50}$ and $Zn^{65}$. «Nucl. Phys.», 1960, 17, № 1, 116—128 (англ.).—Изучались р-ции $(p, n)$ на $Ca^{43}$, $Ca^{44}$, $Sc^{45}$, $Ti^{47,49,50}$ и $Cu^{65}$. Измерены положения следующих уровней (*кэв*): для $Sc^{43}$ 138, 456, 874, $Ti^{45}$ 25, 740, (786), 859, 1232, 1332, 1445, $V^{47}$ 93, 155, 276, 693, $V^{49}$ 85, 150, 758, (835), 1029, (1099), 1150, 1178, 1521, 1620, 1702, 2041, 2194, 2233, 2382, 2441, 1797, $V^{50}$, 95, 160 379, 1310, 1486, $Zn^{65}$ 49, 127, 198, 776, 893, 919, 1041, 1273, 1362, 1583, 1963. Сравнение с результатами расчетов по модели оболочек в предположении *jj*-связи обнаруживает сильное расхождение теории с экспериментом. Н. Работнов

**6Б20. Спины и способы распада некоторых нейтронодефицитных изотопов серебра.** Ames O., Bernstein A. M., Brennan M. H., Haberstroh R. A., Hamilton D. R. Spins and decay modes of certain neutron-deficient silver isotopes. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 6, 1599—1604 (англ.).—Произведено исследование нейтронодефицитных изотопов серебра $Ag^{102}$ и $Ag^{104}$ по р-ции $(p, n)$ и $Ag^{103}$ по р-ции $(p, 2n)$. Идентификация производилась на основе различного изотопного обогащения мишеней стабильными изотопами Pd. Доказано существование $Ag^{102}$ с $T_{1/2} = 15 \pm 2$ мин. $Ag^{103}$ имеет $T_{1/2} = 59$ мин. и γ-лучи с энергией 120, 150 и, возможно, 260 *кэв*. Для $Ag^{104}$ $T_{1/2} = 69 \pm 3$ мин., энергии наиболее интенсивных γ-лучей 550, 760 и 920 *кэв*. Основному состоянию $Ag^{104}$ приписан спин 5 и $T_{1/2} = 69 \pm 3$ мин., а изомерному состоянию спин 2 и $T_{1/2} = 27$ мин. В. Морозов

**6Б21. Среднее время жизни уровня 595 *кэв* в $In^{115}$.** Gorodetzky S., Manquenouille R., Richert R., Knipper A. Vie moyenne du niveau excité a 595 KeV de In-115. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 439—442 (франц.; рез. англ.).—Измерено время жизни уровня $In^{115}$ с энергией 595 *кэв* (5/2−). Исследуемый переход имел очень слабую интенсивность и не был выделен. γ-Излучение (соответствующее переходу 595—335 *кэв*) 260 *кэв* регистрировалось кристаллом NaJ(Tl) в совпадении с частью β-спектра. В результате ряда измерений период полураспада уровня 595 *кэв* определен равным $(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$ сек. Сравнение с теоретич. расчетами показывает, что вероятность перехода с уровня 595 *кэв* в ~2 раза больше, чем это следует из одночастичных оценок. Сделан вывод, что результат не противоречит взаимодействию коллективного характера. Г. Петров

**6Б22. Уровни энергии ядра $Cs^{133}$.** Stewart M. G., Lu D. C. Nuclear levels of $Cs^{133}$. «Phys. Rev.», 1960, 117, № 4, 1044—1051 (англ.).—Исследованы γ-лучи, испускаемые при переходах между уровнями ядра $Cs^{133}$ (продукт распада ядра $Ba^{133}$) путем электронного захвата. Наблюдены γ-лучи с энергиями 386, 356, 301, 276, (220), 162, 82, 80 и 54 *кэв*. Энергии (в *кэв*) и характеристики уровней ядра $Cs^{133}$ равны соответственно: основное состояние (7/2+), 82 (5/2+), 162 (3/2+), 383 (3/2+) и 438 (1/2+). Переходы с захватом орбитального электрона и их относительные интенсивности найдены следующими: на уровень 438 *кэв* 76%; на уровень 383 *кэв* 11% и на уровень 162 *кэв* 13%. При распаде $Xe^{133}$ $(1,5 \pm 1,0)$% β-переходов, как показывают наблюдения, ведут на уровень 162 *кэв*, а остальные — на уровень 82 *кэв* ядра $Cs^{133}$. Р. Ф.

**6Б23. О переходе с энергией 106 *кэв* в ядре $Tu^{167}$.** Басина А. С., Морозов В. А. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 7, 817.—Измерялась интенсивность (в процентах на распад) γ-перехода с энергией 106 *кэв* в $Tu^{167}$ $(5/2+ \rightarrow 3/2+,\ E2 + M1)$ относительно линий 208 *кэв* дочернего $Er^{167}$ (с интенсивностью 29% на распад). Вычисления дают величину ~59% в предположении, что переход 208 *кэв* — чистый $M1$. Р. Ф.

**6Б24. Изомерный уровень ядра $Pb^{205}$, образующийся при распаде $Bi^{205}$.** Vegors Stanley H., Jr, Heath R. L. Isomeris level in $Pb^{205}$ formed in the decay of $Bi^{205}$. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 2, 547—553 (англ.).—При исследовании распада 14,5-дневного $Bi^{205}$ путем электронного захвата наблюдалась активность с $T_{1/2} = 4,8$ *мсек*, приписанная $Pb^{205m}$. Распад ядра в этом изомерном состоянии происходит с испусканием γ-лучей с энергиями 987,8; 703,3 и 284,4 *кэв* и относительными интенсивностями соответственно 100, 10 и 10. Других γ-лучей с энергией больше 10 *кэв* при изучении распада этого изомера не обнаружено. γ-Лучи с энергией 284,4 и 703,3 *кэв* находятся в совпадении, но ни одно из этих излучений не находится в совпадении с переходом 987,8 *кэв*. Эти данные указывают на то, что переход с уровня 987,8 *кэв* в основное состояние происходит путем испускания каскадных γ-лучей с энергией 284,4 и 703,3 *кэв*, наряду с прямым переходом 987,8 *кэв*. Имеются некоторые предварительные данные, указывающие, что сам уровень 987,8 *кэв* может не быть изомерным. Р. Ф.

**6Б25. Кривые возбуждения γ-излучения реакций $F^{19}(p, \alpha)O^{16}$ и $Ca^{40}(p, p')Ca^{40}$ и пары внутренней конверсии.** Gorodetzky Serge, Sutter Gilbert, Chevallier Pierre, Scheibling Fernand, Armbruster Raymond. Sur les courbes d'excitation des réactions $^{19}F(p, \alpha)^{16}O$ et $^{40}Ca(p, p')^{40}Ca$ en rayonnements γ et en paires de conversion interne. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 6, 1028—1030 (франц.).—Измерены кривая возбуждения р-ции $F^{19}(p, \alpha)O^{16}$ по выходу γ-излучения и *ee*-пар для углов 25° и 65° при двух значениях энергии протонов 842 и 1830 *кэв*. Найдено, что для $E_p = 1830$ *кэв* и для углов < 10° *ee*-пары от $E0$-перехода с уровня 6,05 *Мэв* составляют 94%, остальные 6% пар обусловлены немонопольным переходом 6,13 *Мэв*. Р. Ф.

**6Б26. Спектр γ-лучей из реакции $Cl^{35}(n, \gamma)Cl^{36}$.** Грошев Л. В., Демидов А. М., Луценко В. Н. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 7, 833—838.—Получены новые данные о спектре γ-лучей $Cl^{35}$, облучаемого тепловыми нейтронами. Измерения проводи-

лись в диапазоне энергий 0,3—9 *Мэв*. Составлена и обсуждена возможная схема γ-переходов в ядре $Cl^{36}$. Г. К.

6Б27. **Угловая корреляция каскадных γ-лучей 1,07 и 1,24 *Мэв*, испускаемых при распаде $Ga^{68}$.** Ramaswamy M. K., Jastram P. S. Angular correlation of the 1.07—1.24 MeV gamma cascade in the decay of $Ga^{68}$. «Nucl. Phys.», 1960, 16, № 1, 113—118 (англ.).—Измерена угловая корреляция каскадных γ-лучей 1,07 и 1,24 *Мэв*, испускаемых при переходах $Zn^{68}$ — продукта распада 68-мин. $Ga^{68}$. Измеренная корреляция соответствует последовательности спинов уровней 2; 2; 0 при коэф. смешения $E2$ и $M1$ для γ-лучей 1,24 *Мэв*, равном 1,8 ± 0,2. Р. Ф.

6Б28. **Исследование γ-излучения $As^{110}$ в области энергии 0,2—2,0 MeV.** Воинова Н. А., Джелепов Б. С., Жуковский Н. Н. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 3, 291—299.—С целью подтверждения существования слабых γ-линий в области энергий 400—600 *кэв* и $\geqslant$ 1600 *кэв* и уточнения относительной интенсивности γ-линий исследован γ-спектр $Ag^{110*}$. Уточнены относительные интенсивности 12 γ-линий: 656, 680, 706, 642, 764, 818, 885, 936, 1385, 1476, 1506, 1565 *кэв*, а также γ-линий 447 и 620 *кэв*. Для области < 600, 950—1350 и $\geqslant$ 1600 *кэв* дана верхняя граница относительной интенсивности γ-линий. Р. Ф.

6Б29. **γ-Излучение при распаде $Ag^{113}$.** Kjelberg A., Taniguchi H., Yaffe L. Gamma radiation in the decay of $Ag^{113}$. «Canad. J. Phys.», 1960, 38, № 6, 866—868 (англ.).—Источник $Ag^{113}$ был получен как продукт деления при облучении металлич. Th в синхроциклотроне протонами с энергией 45 *Мэв*. γ-Спектр $Ag^{113}$ ($T_{1/2}$ = 5,3 час.) изучался с помощью сцинтилляционного спектрометра с кристаллом NaJ(Tl). Измерены γ-линии 120 ± 30, 300 ± 10, 580 ± 20, 670 ± 10, 880 ± 20, 980 ± 20, 1180 ± 20 *кэв* с интесивностями 10 + 3, 100, 5 + 1, 17 + 1, 4 + 1, 5 + 1, 4 + 1 соответственно. Приводится возможная схема уровней $Cd^{113}$. И. К.

6Б30. **Сверхтонкая структура γ-лучей, обусловленная квадрупольным взаимодействием в кристаллической решетке.** Делягин Н. Н., Шпинель В. С., Бюрханов В. А., Звенглинский Б., «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 1, 220—222.—Изучалось сверхтонкое расщепление уровня 23,8 *кэв* ядра $Sn^{119}$ при взаимодействии квадрупольного момента возбужденного ядра с электрич. полем кристалла олова. На опыте измерялось резонансное поглощение γ-лучей как функция их энергии. Анализ кривых поглощения в металлич. $Sn^{119}$ указывает на сверхтонкое расщепление возбужденного уровня 23,8 *кэв* (спин 3/2) на две компоненты (с абс. значениями проекции спина 1/2 и 3/2), расстояние между которыми $\Delta = (1{,}15 \pm 0{,}25) \cdot 10^{-7}$ *эв*. В $SbNb_3$ сверхтонкое расщепление уровня 28,3 *кэв* не наблюдалось, что, по-видимому, объясняется типом решетки этого кристалла, весьма близкой к кубической. О. Брилль

6Б31. **γ-Спектр $Eu^{152,154}$ в интервале энергий 245—500 и 1450—2000 keV.** Джелепов Б. С., Хольнов Ю. В. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 3, 300—303.—Исследовался спектр γ-лучей смеси изотопов $Eu^{152}$ и $Eu^{154}$ при энергиях 245—500 и 1450—2000 *кэв*. Относительные интенсивности γ-лучей с энергиями 245, 344, 415, 450, 496, 1526 и 1610 *кэв* равны 35, 100, 10, 11,4, 2,6, 1,2 и 1,6. γ-Лучи 496 и 1526 *кэв* наблюдались впервые; получены указания на наличие γ-лучей ~1480 *кэв*. Р. Ф.

6Б32. **Конверсионные электроны и γ-лучи $Tu^{165}$.** Громов К. Я., Джелепов Б. С., Дмитриев А. Г., Морозов В. А., Яковлев К. И. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 3, 272—277.—Изучалось γ-излучение $Tu^{165}$ в области энергий > 350 *кэв*. Идентифицировано несколько новых γ-переходов, не входящих в известную схему распада $Tu^{165}$. Р. Ф.

6Б33. **Вероятности переходов при электронном захвате и отношения $K/\beta^+$.** Depommier P., Nguyen-Khac U., Bouchez R. Probabilités de transistion pour la capture d'electron orbital et rapports $K/\beta^+$. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 456—460 (франц.; рез. англ.).—Выведены общие ф-лы вероятностей переходов при электронном захвате для пяти вариантов взаимодействия. Приводятся эти ф-лы для $V - A$-взаимодействия. Рассмотрен захват электронов с $K$-, $L$-, $L_{II}$-оболочек, захват с $L_{III}$-оболочки и позитронный распад. При вычислении отношения $K/\beta^+$ для разрешенных переходов и переходов 1-го порядка запрещения учтены поправки на конечные размеры ядра и экранирование. Приводятся численные результаты для ядер с различными $Z$. Для разрешенных переходов наблюдается согласие с опытом в пределах 5%, кроме $Co^{58}$ и $Sc^{44}$; вычисления для «уникального» перехода в $Sb^{122}$ также согласуются с опытом. Е. Григорьев

6Б34. **Излучение $Ga^{64}$.** Jacobi Thomas H., Howe H. A., Richardson J. Reginald. Radiation from $Ga^{64}$. «Phys. Rev.», 1960, 117, № 4, 1086—1090.—(англ.).—Изучен $\beta^+$-распад $Ga^{64}$ и спектр γ-лучей, испускаемых при переходах ядра-продукта $Zn^{64}$ в основное состояние. $\beta^+$-Переход в основное состояние $Zn^{64}$ имеет максим. энергию 6,05 ± 0,03 *Мэв* и $\lg ft$ = 6,6. Другая группа (или группы) $\beta^+$-частиц имеет максим. энергию 2,79 ± 0,08 *Мэв* при $\lg ft$ = 4,6. $\beta^+$-Переход в первое возбужденное состояние ядра Zn(2+) не наблюдался; показано, что $\lg ft$, соответствующий этому переходу, > 7,7. Наблюденные γ-лучи (0,80; 0,99; 1,25; 1,38; 1,56; 1,78; 1,95; 2,18; 2,34; 2,99 и 3,32 *Мэв*) указывают на возбужденные состояния с энергиями и характеристиками соответственно 0,99(2+); 1,78(2+) и 3,32(1+) *Мэв*. Характеристика основного состояния ядра $Ga^{64}$0+. Р. Ф.

6Б35. **Отношения вероятностей $K$-захвата и позитронного распада в неуникальных однократно запрещенных β-переходах типа 2−→2+.** Konijn J., Nooijen B. van, Wapstra A. H. Branching ratios of $K$ capture to positon emission in non-unique first forbidden 2−→2+ beta transitions. «Nucl. Phys.», 1960, 16, № 4, 683—689 (англ.).—Экспериментальные значения отношений вероятностей $K$-захвата и позитронного распада ($K/\beta^+$) в β-переходах 2−→2+ не могут быть во всех случаях объяснены предположением Перлмана и др. (РЖФиз, 1959, № 3, 5169). Из четырех случаев переходов 2−→2+ ($As^{74}$, $Rb^{84}$, $J^{126}$, $Tl^{200}$) расчет Перлмана дает удовлетворительное согласие с экспериментом только для первых двух. Авторами показано, что нет необходимости предполагать необычно большую вероятность переходов с $|\Delta J| = 2$ для объяснения величины $K/\beta^+$ в переходах 2−→2+ и что нормальная теория переходов с $|\Delta J| = 1$ дает для четырех упомянутых элементов отношение $K/\beta^+$ в пределах 10%, совпадающее с эксперим. результатами. И. Кондуров

6Б36. **О $\beta^-$-распаде $La^{140}$.** Джелепов Б. С., Емельянов Б. А., Куприянова К. П., Подкопаев Ю. Н. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 3, 288—290.—Исследовано электронное излучение $La^{140}$ в области энергий 1800—4000 *кэв*. Обнаружен β-переход между основными состояниями ядер $La^{140}$ и $Ce^{140}$ с энергией 3850 *кэв* и интенсивностью $(8 \pm 2) \cdot 10^{-4}$% распадов ($\lg ft = 14{,}2$). Найдены γ-переходы с энергиями 2530, 2920 и 3140 *кэв*. В области энергий 2300—3900 *кэв* γ-спектра $La^{140}$ обнаружены γ-лучи с энергиями 2530, 2915, 3110 и 3380 *кэв*. Р.Ф.

6Б37. **Спектр конверсионных электронов при распаде $Ce^{144}$.** Geiger J. S., Graham R. L., Ewan G. T. Conversion electron spectrum from $Ce^{144}$ decay. «Nucl. Phys.», 1960, 16, № 1, 1—26 (англ.).—В спектре конверсионных электронов, сопровождающих распад $Ce^{144}$, наблюдено 30 конверсионных линий, идентифицированных с 7 γ-переходами. Построена схема рас-

пада $Ce^{144}$. Схема уровней $Pr^{144}$ обсуждается с точки зрения существующих ядерных моделей.

В. Парфенова

6Б38. **О 75-минутной активности Yb.** Абдуразаков А. А., Громов К. Я., Джелепов Б. С., Норсеев Ю. В., Умаров Г. Я., Чумин В. Г. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, **24**, № 3, 278—282.—Изучались $\beta^{\pm}$-спектры, возникающие при распаде 75 мин. изотопа иттербия. В β-спектре выделены две компоненты с максим. энергиями 2940 и 1300 *кэв*. В спектре конверсионных электронов обнаружены *L*- и *M*-линии перехода 91,5 *кэв* и *K*- и *L*-линии перехода 211 *кэв*. На основании анализа конверсионного спектра и энергий переходов 75-минутному изотопу иттербия приписано массовое число 164. Приведена возможная схема распада.

Р. Ф.

6Б39. **Измерения β — γ-угловых корреляций в $Au^{198}$. I. Корреляция угла и циркулярной поляризации. II. Поперечная поляризация β-частиц.** Beta-gamma angular correlation measurements on $Au^{198}$. I. Steffen Rolf M. Directional and circular polarization correlation. II. Simms P. C., Steffen R. M. Transverse polarization of the beta particles. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 3, 763—767; 768—771. (англ.). *I*. Измерена угловая βγ-корреляция в $Au^{198}$ в зависимости от энергии (*W*) β-частиц. Анализ данных указывает, что ξ-приближение ($\xi = \alpha Z / 2R \gg W_0$) для неуникальных β-переходов первого порядка запрета удовлетворительно описывает результаты по $Au^{198}$.

*II*. Определены степень поперечной поляризации, параллельной β — γ-плоскости, $P_{\parallel}$, и степень поляризации, перпендикулярной β — γ-плоскости, $P_{\perp}$, для $Au^{198}$. Результаты: $P_{\parallel} = +0{,}011 \pm 0{,}005$ и $P_{\perp} = +0{,}03 \pm 0{,}008$.

Ю. Гурьян

6Б40. **Изучение радиоактивного распада $Th^{231}$.** Баранов С. А., Полевой Р. М., Родионов Ю. Ф., Шишкин Г. В., Шубко В. М. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 3, 261—271.—Проведено изучение β-распада $Th^{231}$ с целью построения схемы уровней $Pa^{231}$. Подробно измерен спектр конверсионных электронов. В β-спектре выделены четыре парциальных спектра с максим. энергиями 302, 218, 138 и ~90 *кэв* с интенсивностями 52, 20, 22 и 6%. Используя данные β- и γ-спектрометрич. измерений, авторы определили относительные и абс. коэф. конверсии γ-переходов: 25,6; 58,5; 59,0; 81,2 и 84,2 *кэв*. Представлена схема уровней ядра $Pa^{231}$.

Р. Ф.

6Б41. **Резонансы в реакциях, вызванных $C^{12}$ в углероде.** Almqvist S., Bromley D. A., Kuehner J. A. Resonances in $C^{12}$ on carbon reactions. «Phys. Rev. Letters», 1960, 4, № 10, 515—517 (англ.).—Проводилось прецизионное исследование выхода α-частиц, протонов, γ-лучей и нейтронов из р-ций $C^{12} + C^{12}$ и $O^{16} + O^{16}$ в зависимости от энергии бомбардирующих частиц. Использовались пучки ионов $C^{12}$ (*E*(макс.) = 29 *Мэв*) и $O^{16}$ (*E*(макс.) = 33 *Мэв*). Функции возбуждения для р-ций $O^{16} + O^{16}$ имеют обычный вид: выход ядерного излучения монотонно растет с увеличением энергии, приближаясь к постоянному значению. Такой же результат получен и для р-ций O + C. Дифференциальные сечения р-ций $C^{12} + C^{12}$ проходят через три резких максимума при энергиях ниже кулоновского барьера. Положение пиков не зависит от угла наблюдения и типа р-ции. Отсутствие резонансов в р-циях $O^{16} + O^{16}$ объясняется слабой деформируемостью ядра $O^{16}$ и замкнутостью его оболочек, что затрудняет обмен нуклонами.

В. Карнаухов

6Б42. **Влияние магнитного поля на резонансное поглощение γ-лучей.** Любимов В. А., Алиханов А. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 38, № 6, 1912—1914.—Исследовано влияние внешнего магнитного поля на величину резонансного поглощения γ-квантов с энергией 23,8 *кэв*, излучаемых при распаде изомерного состояния $Sn^{119m}$ ядрами $Sn^{119}$. При увеличении внешнего магнитного поля величина резонансного поглощения уменьшалась, что объясняется расщеплением линии излучения вследствие ядерного зееман-эффекта. Из полученных данных определена величина магнитного момента $Sn^{119m}$, оказавшаяся равной $-(1{,}1 \pm \pm 0{,}1)$ или $+(1{,}72 \pm 0{,}06)$ $\mu_{яд}$.

Н. Делягин

6Б43. **Резонансное рассеяние γ-лучей $La^{140}$.** Джелепов Б. С., Долгобородова М. А. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 3, 304—310.—Изучалось резонансное рассеяние γ-лучей $La^{140}$ с энергией 1957 *кэв* на ядрах $Ce^{140}$. В качестве источника использовался препарат $Ce^{140}$ в виде р-ра в азотной к-те; рассеивателем служил порошок $CeO_2$. Измерения интенсивности резонансного рассеяния позволили определить среднее сечение процесса, равное 8,4 *мбарн*. Для **уровня 1597** *кэв* в $Ce^{140}$ $T_{1/2} = (3{,}3 \pm 1{,}3) \cdot 10^{-12}$ сек.

Р. Ф.

6Б44. **Резонансные делительные ширины $U^{235}$ для уровней с энергией 6—50 *эв*.** Havens W. W., Jr, Melkonian E., Rainwater L. J., Rosen J. L. Resonance fission widths of $U^{235}$ for levels from 6 ev to 50 ev. «Phys. Rev.», 1959, 116, № 6, 1538—1543 (англ.).—Измерена энергетич. зависимость полного сечения и сечения деления $U^{235}$ на спектрометре по времени пролета. Из этих измерений определены делительные ширины для большинства уровней с энергией до 50 *эв*. Распределение 38 известных делительных ширин показывает, что число каналов деления ν составляет 1—4, наиболее вероятное значение ν равно 2.

Р. Ф.

6Б45. **Полное сечение и сечение деления $U^{233}$ для медленных нейтронов.** Moore M. S., Miller L. C., Simpson O. D. Slow neutron total and fission cross sections of $U^{233}$. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 3, 714—717 (англ.).—С помощью механич. селектора исследовались полное сечение $U^{233}$ в области энергий 0,02—200 *эв* и сечение деления в интервале энергий 0,02—1000 *эв*. Оценка силовой нейтр. функции ($\Gamma^{n}{}_{0}/D$) дала значение $(1{,}0 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-4}$.

В. Лебедев

6Б46. **Таблицы выходов продуктов деления $U^{233}$, $Pu^{239}$ и $U^{235}$ тепловыми нейтронами, $U^{235}$ нейтронами с энергией 14 *Мэв*, $U^{238}$, $Th^{232}$ и $Am^{241}$ реакторными нейтронами и выходов при спонтанном делении $Cm^{242}$.** Croall I. F. Collected independent fission yeilds for thermal neutron fission of $U^{233}$, $Pu^{239}$ and $U^{235}$, 14 MeV neutron fission of $U^{235}$. Pile neutron fission of $U^{238}$, $Th^{232}$ and $Am^{241}$, and spontaneous fission of $Cm^{242}$. Compil. «Atomic Energy Res. Establ.», 1960, NR 3209, II, 7 pp. (англ.).—Приведены результаты измерений, выполненных до октября 1959 г.

6Б47. **Сечения поглощения быстрых нейтронов.** Беланова Т. С. «Атомн. энергия», 1960, 8, № 6, 549

6Б48. **Испускание нейтронов при бомбардировке тяжелыми ионами.** Hubbard Edward L., Main Robert M., Pyle Robert V. Neutron production by heavy-ion bombardments. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 2, 507—514 (англ.).—Выход нейтронов при бомбардировке ионами $C^{12}$, $N^{14}$ и $Ne^{20}$ мишеней из ряда элементов измерен активационным методом. Максим. энергия налетающих ионов составляла 10,4 *Мэв* на один нуклон. Выход нейтронов вычислен в предположении полного слияния двух сталкивающихся ядер (при радиусе взаимодействия $r_0 \approx 1{,}5 \cdot 10^{-13}$ *см*) с последующим высвечиванием промежуточных ядер только путем испускания нейтронов. Вычисленные выходы нейтронов приблизительно в два раза больше эксперим. значений в случае тяжелых ядер-мишеней; в случае легких ядер-мишеней расхождение больше.

Р. Ф.

6Б49. **Рассеяние медленных нейтронов изотопами Ti.** Shull C. G., Wilkinson M. K., Mueller M. H. Slow neutron scattering by the titanium isotopes. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 3, 797—798 (англ.).—Изучена ди-

фракция нейтронов энергии 0,07 *эв* на обогащенных изотопах $TiO_2$, и вычислены амплитуды когерентного рассеяния. Для изотопов Ti с $A = 46$, 47, 48, 49 и 50 приведены амплитуды рассеяния. Аномальная амплитуда рассеяния для естеств. Ti ($-0{,}34 \cdot 10^{-12}$ *см*) обусловлена изотопом $Ti^{48}$. Р. Ф.

6Б50. **Угловая $p,p'\gamma$-корреляция при низких энергиях.** Hausman H. J., Dell G. F., Bowsher H. F. ($p,p',\gamma$) angular correlations at low energy. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 5, 1237—1246 (англ.).—При энергии протонов 6,5 *Мэв* изучена угловая корреляция неупруго рассеянных протонов $\gamma$-квантами, излучаемыми ядрами-рассеивателями $Li^7$ (уровень 0,48 *Мэв*), $C^{12}$ (4,4 *Мэв*), $Ne^{20}$ (1,63 *Мэв*), $Si^{28}$ (1,78 *Мэв*), $S^{32}$ (22,5 *Мэв*) и $Cr^{52}$ (1,45 *Мэв*). Протоны детектировались под углом 90° в случае $Li^7$ и $Cr^{52}$ и под углами 60°, 90° и 120° в остальных случаях. Для $Li^7$ и $Cr^{52}$ угловая корреляция изотропна. Для остальных ядер она имеет вид: $A + B[\sin^2 2(\vartheta - \vartheta_0)]$, где $\vartheta_0$ — ось симметрии. В случае $Si^{28}$ функция корреляции симметрична относительно угла 90°. Результаты измерений угловой корреляции свидетельствуют о прямых процессах при неупругом рассеянии, причем скорее коллективного, чем нуклон-нуклонного характера. О. Немец

6Б51. **Достижения физики деления.** Kraut A. Ergebnisse der Physik der Kernspaltung. «Nukleonik», 1960, 2, № 3, 105—128 (нем.).—Обзор.

См. также: Радиоактивные изотопы 6Б336, 6Б337

## АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

6Б52. **Приближенные аналитические волновые функции для $1sns^1S$-состояний He и He-подобных ионов.** Ritter Z., Pauncz R. Approximate analytical wave functions for the 1sns $^1S$ states of He and He-like ions. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 6, 1820—1825 (англ.)—Несколько модифицированным вариационным методом определены собственные значения и волновые функции синглетных *S*-состояний двухэлектронных конфигураций $1sns$ атома He и He-подобных ионов $Li^+$, $Be^{2+}$, $B^{3+}$ и $C^{4+}$. Координатная волновая функция двухэлектронной системы берется в форме $\psi(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)$, где $\varphi_1$ принята в виде $\varphi_1 = N\exp(-ar)$; $N^2 = (2a)^3/8\pi$, а функция $\varphi_2$ разлагается в ряд по обобщенным нормированным полиномам Лагерра $Z_n(r\alpha) = N\exp(-\alpha r/2)L_n(r\alpha)$, который обрывается в данном случае на четырех членах. Параметры $a$ и $\alpha$ рассматриваются как вариационные. Коэф. разложения функции $\varphi_2$ и собственные значения энергии системы как функции параметров $a$ и $\alpha$ определяются путем диагонализации обрезанной матрицы энергии, после чего производится минимизация по параметрам $a$ и $\alpha$ каждого терма независимо. Полученные таким путем функции не являются взаимно ортогональными, однако проведенная проверка для иона $Li^{2+}$ показала, что интегралы перекрывания функций состояний $1sns^1S$ ($n = 2, 3, 4$) малы (порядка 0,02—0,006). Результаты расчета: коэф. разложения, величины энергетич. термов и оптимальные значения вариационных параметров $a$ и $\alpha$ для всех состояний $1sns^1S$ при $n = 2$, 3, 4 атома He и ионов $Li^+$, $Be^{2+}$, $B^{3+}$ и $C^{4+}$ приведены в форме таблиц. Из сравнения с данными опыта для He, $Li^+$ и $Be^{2+}$ авторы оценили точность расчета: для $1sns^1S$-термов $\approx 1\%$ и для $1sns^1S$-термов $\approx 0{,}5\%$. Д. Гречухин

6Б53. **Волновые функции простого конфигурационного приближения. III. Трехэлектронные атомные системы; аналитическое изучение.** Machacek Milos, Scherr Charles W. Simple configuration interaction wave functions. III. Three-electron atomic system: an analytic study. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 242—247 (англ.).—Прямым вариационным методом произведен расчет энергии основного состояния ионов, подобных атому Li. В качестве пробных функций взяты дублетные $^2S$-функции смеси конфигураций $(1s1s'2s) + \lambda(1s)(2p)^2$ и $(1s1s'2s) + \lambda(2s)(2p)^2$ с водородоподобными радикальными компонентами одноэлектронных функций, содержащими несколько вариационных параметров. Минимизация проведена для оболочек $(1s)^2 2s$, где $\lambda = 0$ и $1s \equiv 1s'$; $1s1s'2s + 1s'1s2s$, где $\lambda = 0$, а также для конфигураций с примесью $(2p)^2$-состояний. Результаты расчета минимизирующих значений параметров и энергии иона для $Z = 3$, 4, 5, 10, 50, $\infty$ сведены в таблицу. Часть II см. РЖХим, 3Б74. Д. Гречухин

6Б54. **Релятивистские самосопряженные решения для атомов с большим атомным номером.** Cohen Stanley. Relativistic self-consistent solutions for atoms of large atomic number. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 2, 489—494 (англ.).—Описывается схема численного расчета на быстродействующей электронной вычислительной машине IBM-704 волновых функций и собственных значений энергии тяжелых атомов. В основу расчета положен метод конфигурационного взаимодействия. Программа составлена таким образом, чтобы обеспечить максим. универсальность. В качестве исходных одноэлектронных волновых функций берутся релятивистские волновые функции электрона в поле ядра. Сначала берется волновая функция одного электрона, к ней добавляется функция второго электрона, производится самосогласование и определяется самосогласованное поле. Затем определяется волновая функция электрона в этом поле, добавляется еще один электрон и т. д. Вычисленные таким образом волновые функции являются наилучшими волновыми функциями, минимизирующими энергию атома, если предположить, что волновая функция представляется в виде произведения волновых функций отдельных электронов. Обменные члены в энергии при этом не учитываются. В. Струтинский

6Б55. ***Q*-поправка в спектрах атомов группы железа.** Racah Giulio, Shadmi Yehuda. *Q* correction in the spectra of the iron group. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 1, 156—158 (англ.).—Рассматривается эффект малого остаточного взаимодействия электронов на величину энергии термов $3d^n4s^k$ атомов V, Cr, Fe. Поправка к энергии термов оболочки за счет остаточного парного взаимодействия может быть записана в общем виде как $\delta W(d^n) = \alpha[L(L+1) - 6n] + \beta Q$, где $Q$ есть оператор «старшинства» для электронов. Для определения эффекта члена, пропорционального $\beta$ (*Q*-поправка), используется вариант вариационного метода. Наряду с $\beta$ варьируются также и другие параметры. Были рассчитаны энергии 71 уровня (37 термов) V II (конфигурация $(3d + 4s)^4$), 119 уровней (48 термов) Cr II $((3d + 4s)^5)$, 119 уровней (48 термов) Fe II $((3d + 4s)^7)$. Введение Q-поправки приводит к уменьшению среднего отклонения рассчитанных значений термов от экспериментальных в среднем на 20%. Абс. величина ошибки составляет $\sim 200$—300 $см^{-1}$. В. С.

6Б56. **Эффективные сечения возбуждения некоторых спектральных линий криптона и ксенона.** Волкова Л. М., Девятов А. М., Куралова А. В. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 8, 950—952.—Абсолютные значения эффективных сечений возбуждения 5 линий Kr и 10 линий Xe в области спектра 4200—5050 A измерены с ошибкой $\pm 30\%$ путем сравнения интенсивностей исследуемых линий с интенсивностью участка сплошного спектра W-ленточной лампы с известной яркостной т-рой. Проведены измерения по определению хода функции возбуждения 4 линий Kr II (4065, 4088, 4098 и 4109 A) и 2 линий Kr I (4318/19 и 4351 A). Функция возбуждения линии Kr I 4318/19 A была построена также методом задержи-

вающего поля. Кривые функции возбуждения указанной линии, построенные обоими методами, совпадают в пределах точности измерений. Ю. Коровин

6Б57. **Экспериментальное изучение функций возбуждения спектральных линий атомов.** Богданова И. П. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, **24**, № 8, 956—959.—Рассмотрена возможность использования задерживающего электрич. поля для получения достаточно интенсивных электронных пучков малых скоростей, необходимых при изучении функции возбуждения спектральных линий с потенциалами возбуждения 1,5—3 *в*. Измерение известных функций возбуждения линий Hg 5461 А и 5791 А и сравнение полученных результатов с имеющимися данными показало применимость проведенных расчетов и несущественность мешающих факторов. Произведены измерения относительного хода функций возбуждения компонент второго дублета главной серии Cs 4555 и 4593 А. Сравнение интенсивностей производилось фотографич. способом. Точность измерения относительного хода интенсивностей для дублета составляет 5%. При учете реабсорбции отношение интенсивностей линий 4555/4593 А при скорости электронов, соответствующей 14 *в*, равно 8 + 1. Ю. Коровин

6Б58. **Сверхтонкая структура основного состояния стабильных изотопов европия.** Sandars P. G. H., Woodgate G. K. Hyperfine structure in the ground state of the stable isotopes of europium. «Proc. Roy. Soc.», 1960, **A257**, № 1289, 269—276 (англ.).—Методом магнитного резонанса в атомном пучке измерена сверхтонкая структура основного состояния $^8S_{7/2}$ атомов $Eu^{151}$ и $Eu^{153}$. Измерены следующие интервалы (в *Мгц*): для $Eu^{151}$ $\Delta\nu(F = 5,\ m = 2 \to F = 6,\ m = 2) = 120,675$; $\Delta\nu(4,1 \leftrightarrow 5,1) = 100,286$; $\Delta\nu(3,0 \leftrightarrow 4,0) = 80,049$; для $Eu^{153}$ $\Delta\nu(5,2 \leftrightarrow 6,2) = 54,038$; $\Delta\nu(4,1 \leftrightarrow 5,1) = 44,329$; $\Delta\nu(3,0 \leftrightarrow 4,0) = 35,004$. Ошибка измерения $\pm 0,001$ *Мгц*. Определены постоянные магнитного дипольного ($A$), электрич. квадрупольного ($B$) и магнитного октупольного взаимодействий ядра с электронной оболочкой в основном состоянии ($C$). Для $Eu^{151}$ $A = -20,0523 \pm 0,002$; $B = -0,7012 \pm 0,0035$; $C = -0,00005 \pm 0,0003$; для $Eu^{153}$ $A = -8.9532 \pm 0,0002$; $B = 1,7852 \pm 0,0035$; $C = -0,0002 \pm 0,0003$ (значения постоянных в *Мгц*). Отношения постоянных для двух атомов: $A(Eu^{151})/A(Eu^{153}) = 2,26498 \pm 0,0008$, $B(Eu^{151})/B(Eu^{153}) = 0,393 \pm 0,003$. Определена величина $g$-фактора для состояния $^8S_{7/2}$, $g_j = 1,9935 \pm 0,0003$. Для чистого $^8S_{7/2}$-состояния $A = B = 0$ и $g_j = g_s = 2,00232$. Примесью к основному состоянию $^6P_{7/2}$-состояния можно объяснить полученное значение $g_j$. Однако примесью высоких состояний нельзя объяснить величины постоянных $A$ и $B$. Н. Яшин

6Б59. **Сверхтонкая структура 6 $^3P_2$-состояния атомов $Hg^{199}$ и $Hg^{201}$. Свойства метастабильных состояний ртути.** McDermott Mark N., Lichten. Hyperfine structure of the 6 $^3P_2$ state of $_{80}Hg^{199}$ and $_{80}Hg^{201}$. Properties of metastable statesof mercury. «Phys. Rev.», 1960, **119**, № 1, 134—143 (англ.).—Методом магнитного резонанса в атомном пучке исследована сверхтонкая структура метастабильного состояния 6 $^3P_2$ атомов $Hg^{199}$ и $Hg^{201}$. Перевод атомов Hg из основного состояния в метастабильное осуществлялся электронной бомбардировкой. Определены отношения $g_j$-факторов: $g_j(^3P_2, Hg)/(g_j(^3P_2, Ar)$ и $g_j(^3D_3, Hg)/g_j(^3P_2, Hg)$; $g_j(^3P_2, Hg) = 1,50099 \pm 0,00010$, $g_j(^3D_3) = 1,0867 \pm 0,0005$ (для $g_j(^3P_2, Ar)$ использована величина $1,500964 \pm 0,000008$. Измерены величины интервалов $\Delta\nu$ между подуровнями сверхтонкой структуры (в *Мгц*): $\Delta\nu(Hg^{199}, 5/2 \longleftrightarrow 3/2) = 22666,559$; $\Delta\nu(Hg^{201}, 7/2 \longleftrightarrow 5/2) = 11382;6288$; $\Delta\nu(Hg^{201}, 5/2 \longleftrightarrow 3/2) = 8629,5218$; $\Delta\nu(Hg^{201}, 3/2 \longleftrightarrow 1/2) = 5377,4918$. Определены постоянные магнитного дипольного взаимодействия для $s$- и $p_{3/2}$-электронов (в *Мгц*): $a_s(Hg^{199}) = 35110 \pm 80$, $a_{3/2}(Hg^{199}) = 385 \pm 26$, $a_s(Hg^{201}) = 12980 \pm 30$, $a_{3/2}(Hg^{201}) = 142 \pm 10$. На основе эксперим. данных произведен расчет электрич. квадрупольного и магнитного октупольного моментов ядра $Hg^{201}$: $Q = (0,50 \pm 0,04) \cdot 10^{-24}$ *см*$^2$, $\Omega = (0,130 \pm 0,013)(e\hbar/2\,Mc) \cdot 10^{-24}$ *см*$^2$. Поляризационные поправки не учитывались. Определена величина (в %) аномалии сверхтонкой структуры для $s_{1/2}$-электрона: $\Delta(s_{1/2}) = -0,1728 \pm 0,0012$. Теоретич. величина аномалии согласно одночастичной модели ядра равна 1,1%. Н. Я.

6Б60. **Ядерные магнитные дипольные моменты стабильных изотопов европия и аномалия сверхтонкой структуры.** Pichanick F. M., Sandars P. G. H., Woodgate G. K. The nuclear magnetic dipole moments of the stable isotopes of europium and the hyperfine stucture anomaly. «Proc. Roy. Soc.», 1960, **A257**, № 1289, 277—282 (англ.).—Методом магнитного резонанса в коротком атомном пучке (установка с тремя радиочастотными петлями) измерен ядерный $g$-фактор $Eu^{151}$: $g_I = (-7,396 \pm 0,010) \cdot 10^{-4}$ магнетонов Бора. Магнитный дипольный момент ядра $Eu^{151}$ $\mu = (3,419 \pm 0,004)\ \mu_{яд}$ (с диамагнитной поправкой). Найдено отношение $g_I$-факторов для ядер $Eu^{151}$ и $Eu^{153}$, $g_I(Eu^{151})/g_I(Eu^{153}) = 2,2688 \pm 0,0015$, откуда следует, что $\mu(Eu^{153}) = 1,507\ \mu_{яд}$. Определена эксперим. величина сверхтонкой аномалии и произведена грубая теоретич оценка этой величины. Н. Яшин

6Б61. **Сверхтонкая структура и изотопический сдвиг в спектре Tl I.** Одинцов А. И. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 2, 142—146.—Изучены линии 5110, 5350, 5528, 5584, 6550 и 6714 А в спектре Tl I. В качестве источника света использовался атомный пучок с электронным возбуждением свечения. Прибором высокой разрешающей силы служил интерферометр Фабри — Перо с диэлектрич. покрытиями. Измерены величины сверхтонких расщеплений и изотопич. сдвигов уровней $6^2P_{3/2}$, $8^2P_{1/2}$, $8^2P_{3/2}$, $9^2P_{1/2}$, $9^2P_{3/2}$, $10^2P_{3/2}$, $7^2S_{1/2}$. Точный промер относительных сдвигов уровней позволил установить правильную нормировку изотопич. смещения. На основе анализа сверхтонкой структуры сделаны выводы относительно взаимодействия электронных конфигураций в атоме Tl. А. Головин

6Б62. **Парциальные сечения возбуждения атомов водорода.** Петеркоп Р. К. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 8, 946—949.— В борновском приближении вычисляются сечения возбуждения непрерывного и дискретного спектра атома Н из основного состояния электроном с энергией 19,6 *эв*. Вычислены следующие сечения: $\sigma_{000}$, $\sigma_{101}$, $\sigma_0$, $\sigma_1$, $\sigma$, где $\sigma = \Sigma_l \sigma_l$, $\sigma_l = \Sigma_{tl}\, \sigma_{ltL}$, $L$ и $t$ — моменты налетающего электрона, $l$ — момент атомного электрона. Вблизи порога (импульс рассеянного электрона $c \to 0$) $\sigma_l \approx a_{lol}(q)\, c^2$, так что главный вклад в сечение дает $s$-рассеяние. Сечение ионизации $\sigma^{ion} \approx (8^{1/2}/3)\, \Sigma a_{lol}(1)\quad E^{1,5}$. Эксперимент дает примерно линейную зависимость сечения ионизации от энергии с таким же коэф. Расчеты Гельтмана (РЖФиз, 1956, № 12, 35150) при использовании кулоновской функции вместо плоской волны дают $\sigma^{ion} \sim E$, однако с неправильным коэф. Классич. метод дает степень 1,13. А. Зимин

6Б63. **Борновское поперечное сечение для неупругого рассеяния электронов атомом водорода. I. 3*s*-, 3*p*-, 3*d*-состояния. II. 4*s*-, 4*p*-, 4*d*-, 4*f*-состояния.** Born cross sections for inelastic scattering of electrons by hydrogen atoms. I. McCoyd Gerard C., Milford S. N., Wahl John J. 3*s*, 3*p*, 3*d* states. II. Fisher Leonard, Milford S. N., Pomilla Frank R. 4*s*, 4*p*, 4*d*, 4*f* states «Phys. Rev.», 1960, **119**, № 1, 149—153; 153—155 (англ.).—*I*. В борновском приближении найдены дифференциальное и полное сечение неупругого рас-

сеяния электрона атомом H с возбуждением перехода атомного электрона $nl \to n'l'$. Как дифференциальное, так и полное сечение оказалось возможным представить в форме полинома. Для всех возможных переходов $nl \to n'l'$ между оболочками $n = 3$ и $n' = 4$ и для трех наиболее интенсивных $E1$-переходов $n = 3$, $n' = 5$ табулированы коэф. сечений. Численный расчет полного сечения сделан для всех переходов $n = 3 \to n' = 4$ при 10 значениях энергии электрона (0,67—1400 *эв*) и трех переходов $n = 3 \to n' = 5$ для 5 значений энергии падающего электрона (1—10 000 *эв*). Результаты вычислений табулированы и представлены также графически. Отмечается, что приближенная ф-ла Бете для возбуждения $E1$-переходов хорошо согласуется с сечением, полученным в борновском приближении.

*II.* Произведен численный расчет коэф., определяющих угловую и энергетич. зависимость сечения неупругого рассеяния для всех $E1$-переходов электрона между состояниями $n = 4$ и $n' = 5$ и для переходов $4s - 6p$ и $4f - 6g$. Результаты приведены в форме таблицы. Кроме того, рассчитаны сечения для вышеуказанных переходов для 9 значений энергии падающего электрона в области 0,546—1361 *эв*. Полученные значения сечений даны как в таблице (для всего интервала), так и графически для $4s - 5p$; $4p - 5d$; $4d - 5f$; $4f - 5g$ в интервале от 0,5 до 40 *эв* и для $4s - 6p$; $4f - 6g$ в интервале от 0,7 до 10 *эв*. Проведено сравнение с приближенной оценкой Бете, получившего сечения возбуждения в дипольном приближении. Д. Гречухин

6Б64. **Магнитный резонанс атомных уровней $He^4$, возбужденных электронным ударом.** Decomps Bernard, Pebay-Peyroula, Brossel Jean. Résonance magnétique de niveaux atomiques de l'hélium 4 excités par bombardement électronique. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 7, 941—943 (франц.).—Методом, описанным ранее (РЖХим, 1960, № 12, 45560), исследован магнитный резонанс между зеемановскими подуровнями и определены $g$-факторы для следующих термов $He^4$: $3^1D_2$(1,006 ± 0,002); $4^1D_2$(1,0012 ± 0,002); $5^1D_2$(1,0006 ± ± 0,002); $3^3P_1$(1,500 ± 0,005). Исследована также зависимость поляризации различных линий от энергии возбуждающих электронов. Результаты хорошо согласуются с результатами Долгова (РЖХим, 1960, № 1, 97). Т. Ребане

**См. также:** Изотопия 6Б338. **Ат. спектры** 6Б286, 6Б358

## МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Редакторы *В. Т. Алексанян, А. А. Мальцев, Т. К. Ребане*

6Б65. **Теорема разделимости электронных пар** Arai Tadashi. Theorem on separability of electron pairs. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 95—98 (англ.).—Доказана следующая теорема о зависящих от спиновых и пространственных координат двух электронов функциях $\Lambda_I(1,2)$ (где I = A, B, . . . , H), предназначенных для описания электронных пар, осуществляющих хим. связи. Пусть выполняется условие ортогональности $\int \Lambda_I^*(1,2)\,\Lambda_k(1,3)\,d\tau_1 = 0$ между любой парой из антисимметричных функций $\Lambda_A(1,2)$, $\Lambda_B(1,2)$, . . ., $\Lambda_H(1,2)$. Тогда все пространство $R$ одноэлектронных спин-орбитальных функций $\psi_k(1)$ $k = 1, 2, \ldots$ можно разложить на H взаимно ортогональных подпространств $R_A$, $R_B$, . . . , $R_H$ таким образом, что каждая из функций $\Lambda_I(1,2)$ локализована в соответствующем подпространстве и независима от других: $\Lambda_I(1,2) = \Sigma_{kl} a_{kl}\,\psi_k(1)\,\psi_l(2)$. Суммирование распространено только на функции $\psi_k$, образующие базис в $R_I$. М. Местечкин

6Б66. **Теоремы разложения полной волновой функции и обобщенные схемы Хартри — Фока.** Löwdin Per-Olov. Expansion theorems for the total wave function and extended Hartree — Fock schemes. «Revs Mod. Phys.», 1960, 32, № 2, 328—334 (англ.).—Рассмотрены различные способы учета корреляции между электронами при построении волновых функций (ВФ) атомов и молекул: взаимодействие конфигураций, метод открытых оболочек и введение корреляционного множителя (КМ). Указано, что сходимость разложения полной ВФ по ВФ отдельных конфигураций может быть существенно улучшена при использовании натуральных спин-орбит, т. е. одночастичных ВФ, диагонализующих матрицу плотности первого порядка. Исследованы общие свойства оператора проектирования. Использование этого оператора позволяет получить обобщенные ур-ния Хартри — Фока, однако их практич. решение возможно лишь для атомов легких элементов. Наиболее эффективным методом учета отталкивания между электронами является введение КМ, но и этот путь практически осуществлен лишь для двухэлектронных задач. Результаты расчета атома He показывают, что ошибка $\Delta E$ в энергии составляет 26,3 (в *ккал/моль*) для обычного метода Хартри — Фока и 2,3 при введении КМ. При использовании натуральных спин-орбит $\Delta E = 16{,}0$, а введением КМ снижает $\Delta E$ до 1,2. Е. Никитин

6Б67. **Вывод приближенных двухэлектронных орбит.** Kapuy E. Derivation of approximate two-electron orbitals. «Acta phys. Acad. scient. hung.», 1960, 11, № 4, 409—415 (англ.).—В общем виде рассмотрена схема построения двухэлектронных орбит путем построения соответствующих двойных рядов по одноэлектронным орбитам. Приведены выражения для матричных элементов оператора энергии и составлены ур-ния для определения коэф. указанных рядов. Отмечается, что более быстрая сходимость рядов может быть достигнута при использовании в качестве одноэлектронных орбит так называемых натуральных орбит, приводящих матрицу коэф. ряда к диагональному виду. Т. Ребане

6Б68. **О вычислении кулоновских интегралов в теории молекулярных орбит.** Salvetti Oriano. Osservazioni sul calcolo degli integrali coulombiani nella teoria degli orbitali molecolari. «Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna», 1960, 18, № 2, 84—87 (итал.; рез. англ.).—В рамках метода самосогласованных МО ЛКАО Рутана показано, что основное приближение теории Паризера и Парра (пренебрежение обменными интегралами электронов, АО которых относятся к разным атомам) позволяет выразить эффективные кулоновские интегралы матрицы самосогласованного поля через заряды атомов. В этом же приближении резонансные интегралы выражаются через порядки связей. Е. Никитин

6Б69. **О проблеме неортогональности в полуэмпирическом методе МО ЛКАО.** Del Re G. On the non-orthogonality problem in the semi-empirical MO-LCAO method. «Nuovo cimento», 1960, 17, № 5, 644—664 (англ.; рез. итал.).— В общем виде сопоставлен формализм простого метода МО ЛКАО с формализмом метода МО ЛКАО, где интеграл неортогональности АО $\mu$-го и $\nu$-го атома $S_{\mu\nu}$ предполагается пропорциональным резонансному интегралу соответствующей связи $\beta_{\mu\nu} : S_{\mu\nu} = \lambda_{\beta_{\mu\nu}}$. Показано, что такой учет неортогональности АО практически не влияет на распределение $\pi$-электронного заряда в молекуле, но может значительно изменить другие характеристики молекулы (энергии МО, мол. диаграммы, индексы реакционной способности). Результаты иллюстрированы на примере нескольких простых молекул. Т. Ребане

6Б70. **Полуэмпирический метод определения энергии связи в основном состоянии молекулы водорода**

**на основе метода молекулярных орбит.** Ladik J. A half-empirical method for the determination of the bond energy of the hydrogen molecule's ground state on the basis of the molecular orbital method. «Acta phys. Acad. scient. hung.», 1960, **11**, № 4, 405—408 (англ.).—Произведен расчет энергии основного состояния молекулы $H_2$ при эксперим. равновесном межъядерном расстоянии (1,40 ат. ед.) с волновой функцией, в которой 2 электрона занимают МО, соответствующую точному решению затем для мол. иона $H_2^+$. Для энергии связи получено значение 5,3 *эв* (превышение эксперим. значения 4,74 *эв* обусловлено приближенным расчетом интеграла кулоновского взаимодействия электронов; значение этого интеграла рассчитано не с точными МО $H_2^+$, а с самосогласованными МО $H_2$). Т. Ребане

6Б71. **Дальнейшее изучение теории возмущений в простом методе МО ЛКАО для сопряженных молекул.** Fukui Kenichi, Morokuma Keiji, Yonezawa Teijiro, Nagata Chikayoshi. A further study of simple LCAO MO perturbation treatment of conjugated molecules. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, **33**, № 7, 963—973 (англ.).—Развит метод возмущенного векового детерминанта, предложенный авторами ранее (РЖХим, 1960, № 12, 41571), в применении к следующим случаям: 1) возмущение кулоновского интеграла, 2) возмущение резонансного интеграла, 3) слабая связь между 2 сопряженными системами. Устранен ряд неточностей цитированной работы. Исследованы следующие комбинации возмущений 1 и 1; 1 и 2; 3 и 3. Приведены ф-лы для энергий МО, полной энергии, порядков связей орбитальных коэф. с точностью до членов второго порядка. Подчеркивается, что в первом приближении теории возмущений для поправок ко всем перечисленным величинам выполняется эмпирич. правило аддитивности для комбинированных возмущений. М. Местечкин

6Б72. **Электронное строение и постоянные сверхтонкой структуры молекулы NO.** Lin Chun C., Hijikata Katsunori, Sakamoto Michiko. Electronic structure and hyperfine structure constants of NO molecule. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 3, 878—881 (англ.).—Рассчитан ряд постоянных сверхтонкой структуры вращательного спектра молекулы NO. С помощью волновых функций метода самосогласованных МО ЛКАО (РЖХим, 1959, № 21, 73793) получены следующие значения (первые цифры — для слейтеровских $2p\pi$-АО N, вторые — для $2p\pi$-АО метода самосогласованного поля с обменом; в скобках — эксперим. значения) в $10^{24}$ *см*$^{-3}$: $\langle 1/r^3 \rangle$ 11,6; 12,6 (14,9); $\langle \sin^2\chi/r^3 \rangle$ 9,33; 10,3 (13,4); $\langle (3\cos^2\chi - 1)/r^3 \rangle$ 4,71; —5,72; (—10,4); $|\psi(0)|^2 \approx 0{,}001$ (0,85). Обозначения: $r$ — расстояние от неспаренного электрона до ядра N; $\chi$ — угол между радиус-вектором неспаренного электрона и осью молекулы; $|\psi(0)|^2$ — неспаренная спиновая плотность у ядра N; $\langle\,\rangle$ — символ квантовомеханич. усреднения. Теоретич. значение $|\psi(0)|^2$ существенно изменяется при учете взаимодействия конфигураций с неспаренными электронами на $\sigma$-МО; таким путем получено улучшенное теоретич. значение $|\psi(0)|^2 = 0{,}804 \cdot 10^{24}$ *см*$^{-3}$. Расчет постоянной ядерной квадрупольной связи произведен: 1) по методу суперпозиции валентных структур; 2) с помощью самосогласованных МО, указанных выше. В случае 1 результаты существенно зависят от параметра гибридизации АО азота и от относительного веса структур N=O и $N^-$=$O^+$, а в случае 2 получено значение $eQq = 0{,}79$ *Мгц* (эксперимент 2 *Мгц*). Значение постоянной спин-орбитальной связи, рассчитанное с самосогласованными МО (146 *см*$^{-1}$), хорошо согласуется с опытом (122,094 *см*$^{-1}$). Т. Ребане

6Б73. **Сверхсопряжение первого порядка в цианамиде, диазометане и кетене.** Orville-Thomas W. J., Jones W. J. First-order hyperconjugation in cyanamide, diazomethane and ketene. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 5, 714—717 (англ.).—По методу МО ЛКАО рассчитаны молекулы цианамида $H_2NCN$ (I), диазометана $H_2CNN$ (II) и кетена $H_2CCO$ (III), имеющие строение типа $H_2 = X - Y - Z$. Расчеты проведены в $\pi$-электронном приближении с учетом и без учета сверхсопряжения с группой $H_2$ с использованием метода приближенного самосогласования. Табулированы порядки связей. Учет сверхсопряжения позволяет объяснить наблюдаемое из спектральных данных ослабление связей H—X и упрочнение связей X—Y, а также предсказать длины связей в хорошем согласии с опытом (без учета сверхсопряжения этого сделать не удается). Рассчитана также энергия делокализации, равная 14, 14 и 12 *ккал/моль* для **I**, **II** и **III** соответственно. Опытное (термохимическое) значение известно только для **I** и равно 27,8 *ккал/моль*. Столь большое отличие авторы объясняют тем, что «опытные» энергии связей NH и CN, используемые для нахождения эксперим. значения, определены для аминов, где атомы N и C находятся в состоянии гибридизации $sp^3$. В то же время в **I** атом N имеет $sp^2$, а атом C — $sp$-гибридизацию. Поэтому связи NH и CN в **I** должны быть прочнее, чем в соответствующих аминах. Е. Шусторович

6Б74. **Энергетические уровни и дипольный момент циановодородной кислоты.** Salvetti Oriano. Livelli energetici e momento dipolare dell' acido cianidrico. «Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna», 1960, **18**, № 2, 88—90 (итал., рез. англ.).—По упрощенному методу самосогласованных МО, близкому к методу Паризера и Парра, рассчитаны уровни энергии и дипольный момент молекулы HCN. МО построены из $1s$-АО H и $2s$-, $2p_z$-, $2p_x$-, $2p_y$-АО C и N. $1s$-АО C и N считались полностью локализованными. Использованы слейтеровские АО с эффективными зарядами $z = 3{,}18$ и 3,9 для атомов C и N соответственно; $2s$-АО ортогонализована к $1s$-АО. Расчет произведен для межатомных расстояний $r$(C—H) = 1,06 Å и $r$(C≡N) = 1,15 Å. Рассчитанное значение дипольного момента равно 2,52 *D*, что находится в хорошем согласии с опытом. Указано, что связь C—H, подобно H—F, имеет заметно ионный характер, в отличие от связи H—Cl. Е. Шусторович

6Б75. **Влияние взаимного искажения на смещение фазы сталкивающихся систем.** Percival Ian C. Effect of mutual distortion on phase shifts of colliding systems. «Phys. Rev.», 1960, **119**, № 1, 159—164 (англ.).—Предложен вариационный принцип для расчета фаз парц. волн, описывающих упругое столкновение двух сложных систем. Пределы изменения фаз могут быть получены из граничных условий для рассеянной волновой функции системы, помещенной в потенциальный ящик с бесконечными стенками. При этом непрерывный спектр заменяется дискретным и фазы выражаются через разрешенные волновые числа. Поскольку приближенные значения последних, рассчитанных вариационным методом, лишь уменьшаются при учете в пробных волновых функциях искажения, обусловленного взаимодействием систем, соответствующие фазовые сдвиги увеличиваются. Показано, что учет нескольких состояний (суперпозиция искаженных функций) улучшает приближенное значение фазы. В качестве примера рассмотрены оценки фаз в рамках метода искаженных волн. Е. Никитин

6Б76. **Расчет поляризуемости отрицательного иона водорода.** Веселов М. Г., Лабзовский Л. Н. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1960, № 16, 5—6 (рез. англ.).—Вариационным методом произведен расчет поляризуемости отрицательного иона водорода с функцией основного состояния вида $\psi_0 = [\exp(-\alpha r_1 - \beta r_2) + \exp(-\alpha r_1 - \beta r_2)]P_n\ (r_1, r_2, r_{12})$, где один из двух параметров $\alpha$ и $\beta$ близок к заряду ядра $Z$, а другой равен экранированному заряду $Z - \sigma$; $P_n(r_1, r_2, r_{12})$ — в общем случае некоторый полином с варьируемым коэф., для которого в данном случае принята простая форма $P_n = 1 + cr_{12}$. Варьируемые параметры оказались равны $\alpha = 1{,}074$, $\beta = 0{,}478$, $c = 0{,}312$. Для энергии сродства

атома водорода к электрону получена величина 0,0259 ат. ед., а для поляризуемости $\alpha = 21{,}5 \cdot 10^{-24}$ *см*³. Авторы полагают, что их результат является наиболее точным из числа теоретич. расчетов поляризуемости $H^-$. Е. Шусторович

6Б77. **Молекулярные константы двухатомных молекул с одинаковыми ядрами. I. Равновесное межъядерное расстояние.** Clementi Enrico. Costanti molecolari per molecole biatomiche omonucleari. Nota I. Distanza internucleare d'equilibrio. «Ann. chimica», 1960, 50, № 3—4, 548—555 (итал.).—По аналогии с ф-лой для среднего расстояния электрона от ядра в атомах, выраженного через эффективный заряд и квантовые числа слейтеровской АО, предложена эмпирич. ф-ла для равновесных межъядерных расстояний двухатомных молекул с одинаковыми ядрами, обеспечивающая точность до 3%. Сформулированы правила для определения эффективных зарядов. Е. Никитин

6Б78. **Потенциальные кривые для $N_2$, NO и $O_2$.** Vanderslice Joseph T., Mason Edward A., Maisch William G., Lippincott Ellis R. Potential curves for $N_2$, NO, and $O_2$. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 614—615 (англ.).—Указывается, что в ф-лах ранее опубликованной работы (РЖХим, 1959, № 17, 59710) содержится ошибка. Ее устранение приводит к измененному ходу потенциальных кривых $N_2$, NO и $O_2$. Максим. изменение результатов, имеющее место в случае термов $A^3\Sigma_u^+$ и $B^3\Sigma_u^-$ молекулы $O_2$, составляет ~1%. Табулированы вновь рассчитанные потенциальные кривые для указанных термов. Е. Никитин

6Б79. **Несколько замечаний об электронном спектре боразола.** Patel Jashbhai Chandubhai, Basu Sadhan. Some notes on the electronic spectra of borazol. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 13, 302—303 (англ.).—Полуэмпирическим методом Паризера и Парра рассчитаны уровни энергии молекулы боразола. Двухцентровые интегралы вычислены с использованием модели равномерно заряженных сфер. Удовлетворительное согласие с эксперим. частотами электронных переходов достигнуто путем эмпирич. подбора значений одноцентровых интегралов кулоновского взаимодействия электронов. Эмпирич. значения этих интегралов оказались примерно на 2 *эв* меньше рассчитанных со слейтеровскими АО. М. Местечкин

6Б80. **Одноцентровая волновая функция молекулы метана.** Saturno Antony F., Parr Robert G. A one-center wave function for the methane molecule. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 22—27 (англ.).—Варьируемая волновая функция молекулы метана построена в виде $\psi = C_1(s^2s^{*2}p^6) + C_2(s^2s^{*2}p^5d) + C_3(s^2s^{*}fp^6) + C_4(s^2s^{*2}p^5f') + C_5(s^2s^{*2}p^2g)$. Здесь $s, p, d, f, f', g$ — одноэлектронные функции слейтеровского типа с варьируемым главным квантовым числом и эффективным зарядом с центром у ядра углерода; $s^*$ и $s$ — две ортогональные $s$-функции; $(s^2s^{*2}p^6)$ — определитель из спин-орбит, $(s^2s^{*2}p^5d)$ — комбинация таких определителей, отличающихся заполненными $p$- и $d$-АО, имеющая тетраэдрич. симметрию; $(s^2s^{*}fp^6)$ — такая же комбинация определителей, отличающихся заполненными $s^*$- и $f$-АО и т. д. В наиболее полном из вариантов расчета имелось 18 варьируемых параметров; 7 орбитальных экспонент, 7 главных квантовых чисел, 4 независимых коэф. $C_i$. Получено перелятивистское значение полной энергии (при $R$(CH) = 2 ат. ед.) —39,80 ат. ед. (эксперим. значение —40,51 ат. ед.). Сравнение с аналогичным расчетом изоэлектронного атома неона показало, что различие в основном обусловлено неучетом энергии корреляции. В другом варианте расчета, когда главные квантовые числа принимались целыми, энергия равна —39,74 ат. ед. При упрощенном расчете, когда ограничивались только первым сферически симметричным членом и варьировались только орбитальные экспоненты при различных расстояниях $R$(CH) (1,90; 2,00; 2,0665; 2,10 ат. ед.), наиболее низкое значение энергии (—39,47 ат. ед.) получено при $R(\mathrm{CH}) = 2{,}0665$ ат. ед. Произведено сопоставление результатов с расчетом молекулы $CH_4$ по методу Хартри — Фока (РЖХим, 1958, № 23, 76254). Отмечается возможность ошибки в последней работе. М. Местечкин

6Б81. **Квантово-механические приближения к химическим системам.** Glick R. E., Kates D. F. Quantum-mechanical approximations to chemical systems. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 308 (англ.).—Предлагается использовать эксперим. значения диамагнитной восприимчивости $\chi_A$ инертных газов для определения эффективного главного квантового числа $n^*$ и констапты экранирования $s$-безузловых слейтеровских АО. Полученные таким образом АО можно применить для расчета $\chi_A$ изоэлектронных систем. Найденные этим способом АО углерода использованы для расчета $\chi$ этилена в приближении эквивалентных орбит (вместо обычных $2p\pi$-АО и гибридной $sp^2$-АО углерода рассмотрено по 2 эквивалентные гибридные $sp^3$-АО от каждого из атомов углерода). Рассчитанное с указанными АО вариационным методом значение для этилена $\chi = -20{,}48 \cdot 10^{-6}$ удовлетворительно согласуется с экспериментом. М. Адамов

6Б82. **Теоретические и численные результаты анализа вклада $\pi$-электронов в дипольный момент сопряженной молекулы.** Sparatore Elio. Elementi teorici e numerici per un'analisi del contributo degli elettroni $\pi$ al momento dipolare di molecole coniugate. «Gazz. chim. ital.», 1960, 90, № 2—3, 196—211 (итал.) —В рамках предложенного автором ранее (РЖХим, 1958, № 24, 80239) полуэмпирич. метода самосогласованного поля для расчета сопряженных молекул вводятся понятия взаимной поляризуемости атомов $\Pi_{rs}$, отличающиеся от поляризуемостей Коулсона и Лонге — Хиггинса $\pi_{rs}$ наличием дополнительных диагональных членов, которые определяют изменение заряда атома $\delta q_t$ при изменении его кулоновского интеграла $\delta\alpha_t$. Соотношение $\delta\alpha_t = -K\beta\delta q_t$ является добавочным условием, определяющим самосогласованное поле молекулы. Величина $\pi_{rs}$ в этом случае теряет свой первоначальный смысл, поскольку изменение одного кулоновского интеграла изменяет все остальные в результате самосогласования. Взаимная поляризуемость атомов тогда может описываться величинами $\Pi_{rs} = \beta dq_r/d\bar{\alpha}_s$, где $d\bar{\alpha}_s = d\alpha_s + K\beta dq_s$ (т. е. ,при $K = 0$ $\Pi_{rs} = \pi_{rs}$). Свойства симметрии, справедливые для $\pi_{rs}$, остаются верными и для $\Pi_{rs}$; однако альтернирование знака при движении вдоль цепи в молекулах альтернантных углеводородов для $\Pi_{rs}$ не выполняется. Поскольку альтернирование знака $\pi_{rs}$, по мнению автора, не имеет физ. смысла, то из условия постоянства знака $\Pi_{rs}$ можно определить нижнюю границу $K$, что дает $K = 1{,}67$. Оценка другими методами приводит к величинам $K = 1{,}5$—$1{,}8$. Для бутадиена, бензола, нафталина, антрацена и фенантрена вычислены поляризуемости $\Pi_{rs}$ и вклады $\pi$-электронов в дипольные моменты, индуцированные изменением кулоновского интеграла. Во всех случаях самосогласование существенно уменьшает эти дипольные моменты. Е. Никитин

6Б83. **К теории температурной функции Грина.** Bonch-Bruevich V. L., Kogan Sh. M. On the theory of the temperature Green's functions. «Ann. Phys. (USA)», 1960, 9, № 1, 125—138 (англ.).—Развита общая теория температурной функции Грина для термодинамич. систем. Доказана спектральная теорема и установлена связь функций Грина с уровнями энергии и термодинамич. свойствами системы. В качестве примера рассчитан спектр и ширина уровней энергии электронов в невырожденном электронном газе с учетом поляризации. Е. Никитин

6Б84. **Влияние оптических колебаний на парамагнитную спин-решеточную релаксацию в ионных кри-**

сталлах. Кочелаев Б. И. В сб. «Материалы 1-й конференции молодых научн. работн. г. Казани. Физ.-техн. и матем. секция». Казань, 1959, 63—67.—Теоретически рассмотрено влияние оптич. колебаний на процессы установления равновесия между системой электронных спинов и кристаллич. решеткой. Исследован случай одномерного кристалла, содержащего в ячейке два атома разной массы. Получена ф-ла для вероятности релаксационного перехода, из которой следует, что вклады оптич. и акустич. колебаний в релаксацию имеют одинаковый порядок величины. Отмечается, что приближение Дебая для высоких т-р (порядка комнатной) при рассмотрении процесса релаксации недостаточно. Н. Померанцев

6Б85. **«Запрещенная» часть разрешенных электронных переходов.** Albrecht Andreas C. «Forbidden» character in allowed electronic transitions. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 156—169 (англ.).—Развивается теория интенсивностей «запрещенной» части (ИЗЧ) разрешенных электронных переходов в рамках теории электронноколебательных переходов в многоатомных молекулах (Herzberg G., Teller E. «Z. phys. Chem.», 1933, B21, 410). Под ИЗЧ понимается часть интенсивности перехода, происходящая от взаимодействия электронного и ядерного движений, которое считается малым возмущением в электронном ур-нии адиабатич. приближения. В первом приближении теории возмущений получена ф-ла для отношения ИЗЧ к интенсивности чисто электронного перехода. Выясняется, что наличие смешанной поляризации (СП) в наблюдаемой полосе поглощения является признаком существования отличной от нуля ИЗЧ, однако обратное утверждение не имеет места. Показано, что в ИЗЧ могут вносить вклады как полносимметричные, так и неполносимметричные колебания. Получены ф-лы для температурной зависимости ИЗЧ. В качестве примера рассмотрены пара-дизамещенные производные бензола. Расчет содержит параметры, которые определяются выбором электронных функций нулевого приближения и очень чувствительны к положениям узлов этих функций. Для получения численных результатов для *n*-диметоксибензола (I) и N,N,N′,N′-тетраметил-*n*-фенилендиамина (II) (для которых наблюдается СП) используются различные пробные функции. По крайней мере, в случае II наблюдаемая СП полос может быть объяснена вкладом ИЗЧ. Кратко обсуждается значение ИЗЧ переходов для безызлучательных переходов. И. Б

6Б86. **Структура $[Mo(CN)_8]^{4-}$.** Orgel L. E. The $[Mo(CN)_8]^{4-}$ structure. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 1—2, 136—138 (англ.).—Структура иона $[Mo(CN)_8]^{4-}$ (I) рассматривается как искаженная кубическая, в которой одна четверка связей, образующих тетраэдр, вытянута вдоль оси 4-го порядка, а вторая — сплющена вдоль той же оси. По электростатич. модели наиболее стабильной при указанной конфигурации является орбита $d_{xy}$: у иона $Mo^{4+}$ ($d^2$) оба *d*-электрона находятся на орбите $d_{xy}$, что и объясняет диамагнетизм I. Однако при этом следовало бы ожидать вытягивания обоих тетраэдров. Аналогично должно влиять образование $\pi$-связей. Для объяснения различного искажения двух тетраэдров предполагается, что это искажение связано с отталкиванием лигандов друг от друга. Структура I в виде искаженного куба, а не в виде более стабильной (с электростатич. точки зрения) антипризмы, определяется, по мнению автора, тем, что при искаженной куб. конфигурации возможно образование $\pi$-связей (причем возможны 4 такие связи в сплюснутом тетраэдре). Предсказывается, что в I и его аналогах следует ожидать легкого замещения четырех (но не более) групп CN на лиганды, не образующие $\pi$-связей (как в $[Mo(CN)_4(OH)_4]^{4-}$). Вообще, структура рассматриваемого типа должна появляться при наличии 4 лигандов, образующих, и 4 лигандов, не образующих $\pi$-связей. М. Дяткина

6Б87. **Компоненты поляризуемости связи.** Chantry George W., Plane Robert A. Bond polarizability components. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 634—635 (англ.).— В сл. чае тетраэдрич. молекул типа $XY_4$ (имеющих анизотропию поляризуемости, равную нулю) нельзя определить обычным путем (из данных по деполяризации света, явлению Керра и т. д.) компоненты поляризуемости связей, а можно определить только комбинацию $\alpha_l + 2\alpha_p$, где $\alpha_l$ и $\alpha_p$ — соответственно поляризуемости вдоль связи и перпендикулярно к ней. Трудность может быть преодолена, если использовать данные по интенсивностям линий комб. расс. с учетом теории (Волькенштейн М. В. «Изв. АН СССР», 1941, 32, 185). Получены значения компонент поляризуемости связей и производных от них по межатомному расстоянию для молекул четыреххлористого углерода ($\alpha_l = 3{,}76 A^3$, $\alpha_p = 2{,}04 A^3$, $\alpha_l' = 4{,}49 A^2$ и $\alpha_p' = 0{,}76 A^2$) и метана ($\alpha_l = 0{,}858 A^3$, $\alpha_p = 0{,}546 A^3$, $\alpha_l' = 2{,}441 A^2$ и $\alpha_p' = 0{,}34 A^2$). Результаты хорошо совпадают с имеющимися в литературе. Авторы считают, что величины производных от поляризуемости по длинам связей являются более ценной характеристикой молекулы, чем сами поляризуемости, так как отражают в основном поведение валентных электронов, образующих хим. связь. В случае цилиндрич. симметрии связи (ординарные связи; σ-, $p_\pi - p_\pi$-тройные связи и некоторые $d_\pi - p_\pi$-двойные связи) отношение $\alpha_p' : \alpha_l'$ может служить мерой кратности связи, которая меньше для простых связей и больше для кратных. Если цилиндрич. симметрия отсутствует, указанное отношение может превышать величину, характерную для кратных связей с цилиндрич. симметрией. Б. Локшин

6Б88. **Влияние замещения на потенциалы ионизации свободных радикалов и молекул. I. Новый набор констант значений $\delta_K$.** Kaufman Joyce J., Koski W. S. (The effect of substitution on the ionization potentials of free radicals and molecules. I. A nev set of constants, the $\delta_K$ values.«J. Amer. Chem. Soc.»,1960, 82, № 13, 3262—3268 (англ.).— Рассмотрена связь между потенциалами ионизации (ПИ) молекул и их физ.-хим. свойствами. Найдено, что ПИ замещ. аминов могут служить мерой «абсолютной» силы льюисовского основания. Для алкильных заместителей ($R = CH_3$, $C_2H_5$, *н*-$C_3H_7$, *изо*-$C_3H_7$, *н*-$C_4H_9$) рассчитан новый набор констант $\delta_k^{(1)}$, $\delta_k^{(2)}$ и $\delta_k^{(3)}$, которые количественно передают изменения ПИ молекул при замещении соответственно одного, двух или трех атомов водорода группой (или группами) рассматриваемого типа ($K$). Показано, что понижение ПИ при переходе от $NH_3$ к $RNH_2$ всегда больше, чем при переходе от $RNH_2$ и $R_2NH$, которое, в свою очередь, больше, чем при переходе от $R_2NH$ к $R_3N$. В этом авторы видят подтверждение эффекта «насыщения» в алифатич. ряду. Вычислен также другой ряд констант $\delta_{K-M}$, которые представляют собой изменения ПИ при замещении групп $CH_3$ другими группами. В то время как значения $\delta_K$ зависят как от индуктивного эффекта, так и от сопряжения, значения $\delta_{K-M}$ зависят только от индуктивного эффекта. Показано, что между значениями $\delta_{K-M}$ и $\sigma^*$-постоянными Тафта существует линейная зависимость. Найдено также, что использование констант $\delta_k$ для вычисления ПИ ряда алкильных радикалов приводит к хорошему согласию с опытом. Е. Шусторович

6Б89. **Простые уравнения для расчета энергий диссоциации связей.** Errede L. A. Simple equations for calculating bond dissociation energies. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 8, 1031—1034 (англ.).—На основе эксперим. значений энергии диссоциации связей ($D$), взятых из

литературы, выведены эмпирич. ур-ния для расчета $D$: $D(R' - R'') = \lambda \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2$, где $\lambda$, $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$ — постоянные. Если $R' = CH_3$, $CX_3$, $C_6H_5$, $RC{\equiv}C$—, $R''C{=}CR$—, RCO или CN, а $R'' = H$, X, OH, OR, NR'', NO, $NO_2$, SR или R', то $\lambda = 71$ *ккал/моль* (X = J, Br, Cl или F). Постоянные $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$ характеризуют группы R' и R'' и могут быть определены как угловые коэф. из линейных зависимостей $D(R' - X_i)$ и $D(R'' - X_i)$ от $X_i$. Для вычисления $\varepsilon$ группы R типа $—CA^1A^2A^3$ ($\varepsilon$(гр.)) предложено ур-ние: $\varepsilon(\text{гр.}) = 0{,}43 + 0{,}162\ \Sigma\varepsilon_i$, где $\varepsilon_i$ — значения $\varepsilon$ отдельных связей $C—A_i$. Рассчитанные по предложенным ур-ниям значения в большинстве (свыше 80%) случаев согласуются с экспериментальными в пределах 1—2 *ккал*. В. Колесов

6Б90. **Объяснение неаддитивности длин связей.** Bent Henry A. Explanation of the nonadditivity of bond lengths. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 1, 304—305 (англ.).—Показана неприменимость эмпирич. правила (Schomaker V., Stevenson D. P. «J. Amer. Chem. Soc.», 1941, 63, 37) для предсказания длины связи C—F в $CH_3F$ и $CF_4$. Поскольку разница в эффективной электроотрицательности между $CH_3$ и F больше, чем между $CF_3$ и F, то, по указанному правилу, длина связи C—F в $CF_4$ должна быть больше, чем в $CH_3F$, что противоречит опыту (1,32 и 1,39 А для $CF_4$ и $CH_3F$ соответственно). Этот результат, а также значительное отклонение длин связей C—F от суммы ковалентных радиусов (1,49 А) автор объясняет изменениями в состояниях гибридизации атомов. При переходе от $F_2$ к $CF_4$ атом F изменяет свою гибридизацию, что приводит к увеличению *s*-характера связывающей орбиты и, следовательно, к уменьшению эффективного ковалентного радиуса атома F. Е. Шусторович

6Б91. **Масс-спектры циклических кетонов.** Beynon J. H., Saunders R. A., Williams A. E. The mass spectra of cyclic ketones. «Appl. Spectroscopy», 1960, **14**, № 4, 95—97 (англ.).—На масс-спектрометре с двойной фокусировкой, обладающем высокой разрешающей силой, зарегистрированы масс-спектры следующих циклич. кетонов: циклопентанона, циклогексанона, циклогептанона, *цис*-β-декалона и *транс*-β-декалона. Точное определение массы каждого иона позволило установить их эмпирич. ф-лы. Наибольшим пиком в масс-спектрах соединений с одним кольцом соответствуют ионы $C_3H_3O^+$. Отмечено, что в исследованных в-вах имеется тенденция под действием электронной бомбардировки образовывать ионы, соответствующие потере мол. ионами групп $C_2H_4$, $C_2H_5$ и $C_2H_4O$. До $m/e = 29$ в масс-спектрах преобладают углеводородные ионы. Показано, что масс-спектры *цис*-β- и *транс*-β-декалона отличаются друг от друга. Е. Ф.

6Б92. **Ионы кислорода с высокой энергией в масс-спектрах двуокиси углерода.** Hall R. M. S. High-energy oxygen ions in carbon dioxide mass spectra. «Nature» (Engl.), 1960, 187, № 4738, 683 (англ.).—Использование пониженного ускоряющего напряжения ионов позволило различить в масс-спектре $CO_2$ ионы одной массы, но обладающие начальной кинетич. энергией, от ионов с тепловой энергией. Показано, что начальной кинетич. энергией, равной 3,5 *эв*, обладают ионы $O^+$. Зависимость относительного кол-ва этих ионов от вытягивающего напряжения (или, что то же, от времени жизни ионов в камере ионного источника) показала, что ионы образуются в процессе распада. Сравнение потенциалов появления ионов приводит к выводу, что наиболее вероятно образование быстрых ионов $O^+$ в процессе $CO_2^{2+} \rightarrow CO^+ + O^+$. Е. Франкевич

6Б93. **Фотоионизация паров соединений, молекулы которых содержат карбонильную группу.** Вилесов Ф. И. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 6, 1332—1334.—На установке, описанной ранее (РЖХим, 1959, № 9, 31128), измерены методом фотоионизации первые потенциалы ионизации (ПИ) следующих соединений (в *эв*): формальдегид 10,90; ацетальдегид 10,20; диметил- 9,71; метилэтил- 9,54; метилпропил- 9,47; метилбутил-9,44; метилгексил-9,40; дипропил- 9,12; пропилбутил- 9,10; диизобутилкетоны 9,04; циклопентанон 9,42; циклогексанон 9,14; пинаколин 9,18; пивалон 8,65; камфора 8,76; хлорацетон 9,91; дихлорацетон 10,12; формальдегид 10,16; ацетамид 9 65; муравьиная к-та 11,05; уксусная к-та 10,38. Точность измерений ±0,03 *эв*. Изменение ПИ в ряду альдегидов и кетонов является линейной функцией индукционного эффекта, связанного с удлинением углеводородной цепи. ПИ членов такого ряда подчиняются приближенному соотношению $\Delta I_p \approx \text{const}/[l(n+1)]^2$, где $\Delta I_p$ — разность ПИ двух соседних членов ряда, $l(n+1)$ — относительное расстояние между карбонильной группой и атомом H, который замещается на группу $CH_3$ с образованием $(n+1)$-го члена ряда. Показано, что наряду с индукционным эффектом в случаях амидов и к-т имеет место эффект сопряжения, действие которого может быть противоположным индукционному эффекту. В. С.

6Б94. **Об экстраполяции экспериментального распределения интенсивности рассеяния электронов молекулами при использовании метода радиального распределения.** Рамбиди Н. Г., Акишин П. А. «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1960, № 3, 18—21.—В работе оценивается вклад, вносимый в функцию радиального распределения экстраполяцией эксперим. распределения интенсивности рассеяния электронов молекулами, необходимой из-за ограниченности области углов рассеяния, регистрируемой на опыте. Авторами выведены приближенные ф-лы для вычисления вклада, вносимого экстраполяцией в области больших и малых углов рассеяния, и приведены таблицы для его оценки в зависимости от максим. или миним. угла рассеяния и среднеквадратичных амплитуд колебаний атомов, обычно встречающихся на практике. В. Спиридонов

6Б95. **Роль спин-спинового взаимодействия в мультиплетном расщеплении состояния $^4\Pi$ молекулы $O_2^+$.** Kovács I. The role of the spin-spin interaction in the multiplet splitting of the $^4\Pi$ state of the $O_2^+$ molecule. «Acta phys. Acad. scient. hung.», 1959, 10, № 3, 255—258 (англ.; рез. русск.).—Показано, что спин-спиновое взаимодействие вызывает в ионе $O_2^+$ те же самые отклонения от обычного мультиплетного расщепления состояния $^4\Pi_u$, что и спин-орбитальное взаимодействие, которым первоначально и объяснялись наблюдаемые отклонения. Таким образом эти отклонения можно объяснить обоими типами взаимодействий. А. Мальцев

6Б96. **О заселенности колебательных уровней возбужденных молекул CS в высокочастотном безэлектродном разряде.** Попова Т. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 1, 124—127.—На основании измерений интенсивностей ряда полос секвенций $\Delta v = 0$ и 1 системы $^1\Pi - {}^1\Sigma$ молекулы CS, возбужденных в безэлектродном ВЧ-разряде, вычислена заселенность колебательных уровней состояния $^1\Pi$ и показано, что она подчиняется экспоненциальному закону при т-ре 1300—1400° K. Полученные данные свидетельствуют о неравновесности процесса излучения в ВЧ-разряде в условиях опыта. В. Юнгман

6Б97. **О сложной структуре функций возбуждения полос молекулярных ионов $N_2^+$, $CO^+$ и $NO^+$.** Запесочный И. П., Кишко С. М. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 2, 311—313.—Для уточнения характера оптич. функций возбуждения (ФВ) двухатомных молекул исследованы полосатые спектры $N_2$, CO, NO, $N_2^+$, $CO^+$, $NO^+$, возбужденных электронными соударениями. Предполагается, что обнаруженная сложная структура ФВ полос, излучаемых ионами $N_2^+$, $CO^+$, $NO^+$, обусловлена различными элементарными процессами, протекающими в разряде. Отмечено, что ФВ полос, принадлежащих определенной системе данного иона, совершенно одинаковы. В противоположность мол. ионам, ФВ нейтр. молекул не имеют вторичных максимумов. В. Мастрюков

**6Б98. Вращательно-колебательное взаимодействие при электронных переходах. Применение к измерениям вращательной «температуры».** James Thomas C. Rotation-vibration interaction in electronic transitions. Application to rotational «temperature» measurements. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 6, 1770—1775 (англ.).—Теоретически исследовано влияние взаимодействия вращения и колебаний на интенсивность линий электронного перехода двухатомной молекулы и показано, что оно наиболее существенно для молекул с большими значениями $\gamma = 2B_e/\omega_e$, где $B_e$ — вращательная постоянная и $\omega_e$ — частота колебания, т. е. для большинства гидридов. Отмечается связь между исследуемым явлением и зависимостью момента электронного перехода от межъядерного расстояния. В качестве примера рассмотрены вращательные линии полос 0—0, 0—1 и 1—0 перехода $^2\Sigma - {}^2\Pi$ молекулы OH. Сделан вывод, что пренебрежение взаимодействием вращения и колебаний при определении вращательной т-ры приводит к неверным результатам. В. Юнгман

**6Б99. Кривые потенциальной энергии фтористого водорода.** Fallon Robert J., Vanderslice Joseph T., Mason Edward A. Potential energy curves of hydrogen fluoride. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 3, 698—700 (англ.).—По методу Ридберга — Клейна — Риса рассчитаны кривые потенциальной энергии для состояний $X^1\Sigma^+$ и $V^1\Sigma^+$ молекул HF и DF. Результаты расчетов хорошо согласуются с эксперим. кривыми потенциальной энергии, найденными из спектроскопич. измерений (РЖХим, 1960, № 5, 16565). Сопоставление с результатами расчета HF по методу самосогласованных МО с учетом конфигурационного взаимодействия (РЖХим, 1960, № 10, 37652) показало, что теоретич. кривая потенциальной энергии состояния $X^1\Sigma^+$ плохо согласуется с опытом.

Е. Шусторович

**6Б100. О функциях возбуждения молекул азота и окиси углерода при столкновении с электронами.** Запесочный И. П., Кишко С. М., «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 8, 953—955.—Определены функции возбуждения (ФВ) полос второй положительной системы $N_2$ и полос системы Ангстрема CO при электронном ударе в условиях отсутствия многократных столкновений. Во всех случаях порог возбуждения совпадает с потенциалом возбуждения, энергии максимумов различных полос данной системы совпадают, а за максимумом ФВ монотонно убывают (в исследуемом интервале энергий до ~200 *эв*). Последнее существенно отличает ФВ нейтр. молекул от ФВ соответствующих ионов, для которых ранее была обнаружена тонкая структура ФВ. Е. Никитин

**6Б101. Корреляция экспериментальных результатов для колебательной релаксации окиси азота.** Robben Frank, Monson Philip R., Allport John J. Correlation of experimental results for the vibrational relaxation of nitric oxide. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 630 (англ.).—По ИК-спектру испускания определена вероятность $P_{1-0}$ дезактивации первого колебательного уровня молекулы NO в слабых ударных волнах (500—1500° K) в чистой окиси азота. Величины $P_{1-0}$ в среднем изменяются от $3 \cdot 10^{-4}$ (500° K) до $2 \cdot 10^{-3}$ (1500° K) и удовлетворительно коррелируют с данными по дисперсии ультразвука и по оптич. измерению поглощения в полосе 0—1 γ-системы NO.

Е. Никитин

**6Б102. Относительно механизма льюис-релеевского послесвечения азота.** Bayes K. D., Kistiakowsky G. B. On the mechanism of the Lewis-Rayleigh nitrogen afterglow. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 4, 992—1000 (англ.).—В спектре послесвечения активного азота в области 5000—11000 A исследовалась зависимость относительной интенсивности полос систем $Y^3\Sigma_u^- - B^3\Pi_g$ и $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ молекулы $N_2$ от т-ры (77—300° K) и наличия постороннего газа (Ar, He, $H_2$, $CO_2$, $NH_3$, CO и $N_2O$). На основании полученных данных вычислена относительная заселенность колебательных уровней состояний $B^3\Pi_g$ и $Y^3\Sigma_u^-$ и найдено, что в непосредственной близости (ниже) диссоциационного предела (79 900 $см^{-1}$) она практически равна нулю, в то время как максимум ее при 0° K расположен на 850 $см^{-1}$ ниже этого предела, что равно, по-видимому, энергии диссоциации состояния $^5\Sigma_g^+$ молекулы $N_2$. Для объяснения эксперим. данных по распределению заселенности колебательных уровней предложен новый механизм послесвечения активного азота, являющийся развитием предложенного ранее механизма (РЖХим, 1957, № 12, 40638). Согласно этому механизму, распределение заселенности состояний $B^3\Pi_g$ и $Y^3\Sigma_u^-$ обусловлено безызлучательными переходами в результате столкновений из состояния $^5\Sigma_g^+$, образуемого при рекомбинации атомов $N(^4S)$, и последующими переходами с излучением. Предложенный механизм удовлетворительно объясняет данные, полученные в случае чистого азота, но не в состоянии описать некоторые явления, наблюдаемые при добавлении посторонних газов к азоту, в частности, тушение в ряде случаев излучения, связанного с низкими колебательными уровнями состояния $B^3\Pi_g$. В. Юнгман

**6Б103. Новое в анализе вращательной структуры полосы 1—0 перехода $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$ молекулы NH.** Guenebaut Henri, Pannetier Guy. Contribution nouvelle à l'analyse de la structure rotationnelle de la bande (1, 0) de la transition $A(^3\Pi_i) - X(^3\Sigma^-)$ de NH. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 22, 3613—3615 (франц.).—Исследована тонкая структура полосы 1—0 (3051 A) перехода $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$ молекулы NH. Источником спектра служило атомное пламя $N_3H$ + H. Наблюдались линии $R_1$-, $R_2$-, $R_3$- и $Q_1$-, $Q_2$-, $Q_3$-ветвей, развитые до $K = 11$ и 13 соответственно. Вычисленные значения постоянных $B$, $D$, $\Delta G_{1/2}$ и $\alpha$ совпадают с найденными в других работах (РЖХим, 1960, № 16, 64248).

В. Юнгман

**6Б104. О частоте колебаний молекулы TlJ.** Краснов К. С. «Оптика и спектроскопия», 1959, 7, № 6, 843—844.—Основываясь на коэф. отталкивания ρ для ионных молекул (Rittner E. S. «J. Chem. Phys.», 1951, 19, 1030) и эмпирич. закономерности $\omega_e = 58{,}17 + 7147{,}22/\mu$ (μ — приведенная масса) для галогенидов Tl, сделан вывод, что для TlJ колебательная частота $\omega_e = 150$ $см^{-1}$, а не 120 $см^{-1}$, как принято в книге Герцберга («Спектры и строение двухатомных молекул». М., 1949). А. Мальцев

**6Б105. Колебательные постоянные и энергия диссоциации молекулы BeCl.** Новиков М. М., Туницкий Л. Н. «Оптика и спектроскопия», 1960, 8, № 6, 752—760.— Измерены канты $Q_1$-, $R_1$- и $R_2$-ветвей 40 полос $BeCl^{35}$ и 26 полос $BeCl^{37}$ с $v'$ и $v'' \leqslant 10$, сфотографированных в испускании на приборе ДФС-3 с дисперсией 2 A / *мм* в области 3468—3686A и принадлежащих электронному переходу $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$. Расчет колебательных постоянных в обоих состояниях производился на основании значений $\Delta G(v)$, вычисленных по кантам $Q_1$-ветвей полос различных секвенций. При предположении, что колебательная энергия описывается двучленным ур-нием, для волновых чисел кантов было получено выражение $\nu_{Q_1} = 27959{,}5 + (817{,}28 v' - 5{,}497 v'^2) - (840{,}46 v'' - 4{,}831 v''^2)$ $см^{-1}$. Однако, если по аналогии с BeF (РЖХим, 1959, № 8, 26114) предположить, что состояния $A^2\Pi$ и $X^2\Sigma^+$ молекулы BeCl имеют общий диссоциационный предел, полученное выражение для $\nu_{Q_1}$ не будет соответствовать такой корреляции. Поэтому в ур-нии для колебательной энергии были учтены члены с более высокой степенью $v$ и в соответствии с принятой корреляцией окончательно получено $\nu_{Q_1} = 27960{,}1 + (816{,}0 v' - 5{,}06 v'^2 - 0{,}0368 v'^3) - (841{,}3 v'' - 5{,}11 v''^2 + 0{,}0205 v''^3 - 0{,}000058 v''^4)$ $см^{-1}$. Учитывая возможность наличия максимума

на потенциальных кривых состояний $X^2\Sigma^+$ и $A^2\Pi$, для энергий диссоциации этих состояний рекомендуют значения $D_0 = 47\,500 \pm 4000$ *см*$^{-1}$ (5,9 ± 0,5 *эв*) и 19500± ±4000 *см*$^{-1}$ (2,4 ± 0,5 *эв*) соответственно. В области 2620A обнаружены новые полосы, предположительно отнесенные также к молекуле BeCl. В. Юнгман

6Б106. **Анализ тонкой структуры полос молекулы SiCl.** Овчаренко И. Е., Туницкий Л. Н., Якутин В. И. «Оптика и спектроскопия», 1960, 8, № 6, 746—751.—Выполнен вращательный анализ полос 1—0, 0—0 и 0—1 системы $B^2\Sigma - X^2\Pi$ молекулы SiCl, сфотографированных в испускании на приборе ДФС-3 в 3-м порядке с дисперсией 0,57 A/*мм* и развитых вплоть до значения вращательного квантового числа $J = 70,5$. В предположении, что тип связи в основном состоянии $X^2\Pi$ относится к случаю Гунда *a*, были вычислены вращательные постоянные в состояниях $X^2\Pi_{1/2}$, $X^2\Pi_{3/2}$ и $B^2\Sigma$ соответственно (в *см*$^{-1}$): $B_0$ 0,2550, 0,2556 и 0,2782; α 0,0016, 0,0016 и 0,0015; $D_e \cdot 10^7$ 2,341, 2,355 и 1,752, а также частоты нулевых линий подполос $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$ (в *см*$^{-1}$): 33662,0 и 33455,7 (0—1), 34193,6 и 33987,1 (0—0), 34892,2 и 34685,8 (1—0). Найдена также константа Λ-удвоения *a* 0,004 ± ± 0,001 *см*$^{-1}$ в состоянии $^2\Pi_{1/2}$. Среднеквадратичная ошибка в определении *B* равна 0,0001 *см*$^{-1}$. В. Юнгман

6Б107. **Механизмы переноса электронного возбуждения. 10-я лекция памяти Спира.** Förster Th. Transfer mechanisms of electronic excitation. 10th Spiers memorial lecture. «Disc. Faraday Soc.», 1959, № 27, 7—17 (англ.).—Обзор. Библ. 63 назв. В. Ермолаев

6Б108. **Электронные спектры димеров. Вывод основного колебательного уравнения.** Witkowski Andrzej, Moffitt William. Electronic spectra of dimers: derivation of the fundamental vibronic equation. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 3, 872—875 (англ.).—Получено выражение для гамильтониана колебательного состояния димера, состоящего из двух идентичных молекул, взаимное расположение которых фиксировано. Принимается, что взаимное расстояние между димерами достаточно велико, чтобы не происходило обмена электронами. Энергия взаимодействия между молекулами считается зависящей только от их электронных состояний и межмолекулярного расстояния и малой, по сравнению с расстояниями между уровнями, энергии молекул. Предполагается также, что молекулы связаны только резонансными силами и имеют различные равновесные положения в основном и возбужденном состояниях. Показано, что сильная связь образуется при преобладании резонансных сил, а слабая — при преобладании эффекта изменения равновесных положений. Л. Грибов

6Б109. **Межмолекулярный переход электронной энергии возбуждения.** Förster Th. Zwischenmolekularer Übergang von Elektronenanregungsenergie. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 1, 157—165 (нем.; рез. англ., франц.). Diskuss., 194—204 (англ. и нем.).—Используя многочисленные литературные данные по сенсибилизированной флуоресценции в парах и р-рах, автор рассматривает безызлучательный переход электронной энергии возбуждения, который может происходить в течение короткого времени жизни возбужденных электронных состояний. Расстояния между молекулами при этом могут достигать нескольких десятков A. Количественно рассматривается элементарный процесс передачи энергии между молекулами при термич. равновесии для диполь-дипольного взаимодействия. Проводится также качеств. рассмотрение других случаев. Теория элементарного процесса распространяется на р-ры со статистич. распределением молекул. Показано, что для одинаковых молекул переходы могут происходить ступенчато. Такие последовательные переходы, по-видимому, имеют место при сенсибилизации флуоресценции посторонних молекул в органич. мол. кристаллах. В. Коряжкин

6Б110. **Влияние растворителей и концентрации на спектры поглощения $CuCl_2$.** Павлюченко М. М., Лазерко Г. А. «Тр. Хим. фак. Белорусск. ун-т». Минск, 1960, 13—20.—Измерены спектры поглощения в видимой и ближней УФ-области р-ров $CuCl_2$ в ацетоне, этаноле, водно-аммиачной среде и в воде, содержащей HCl. Найдены максимумы поглощения при длинах волн (в *мμ*): ацетоновые р-ры 295, 475 и 840; этанольные р-ры 287 и 870; водно-аммиачные р-ры 600—640; водн. р-ры, содержащие HCl, 250 и 840. Максимум при 250 *мμ* в спектрах солянокислых водн. р-ров $CuCl_2$ отнесен к поглощению комплекса $CuCl_n$, образующегося в системе. Р-ры $CuCl_2$ при конц-иях 0,004—0,1 *M* и 0,0004—0,1 *M* не подчиняются закону Бера. Ю. Харитонов

6Б111. **Спектры люминесценции при высокочастотном возбуждении. I. Спектры некоторых неорганических газов.** Given Thomas, Magee Robert J., Wilson Cecil L. Luminescence spectra from high-frequency excitation — I. The spectra of some inorganic gases. Talanta, 1959, 3, № 2, 191—199 (англ.; рез. нем., франц.).—С целью использовать в дальнейшем для аналитич. целей свечение газов и паров в ВЧ-разряде исследованы спектры воздуха, $O_2$, $CO_2$, $SO_2$, $N_2$ и Ar. Описаны ВЧ-генератор и разрядная трубка новой конструкции. А. Мальцев

6Б112. **Ультрафиолетовые спектры поглощения изомерных фтортолуолов в жидком и твердом состояниях.** Sen S. K. Ultraviolet absorption spectra of isomeric fluorotoluenes in the liquid and solid states. «Indian J. Phys.», 1960, 34, № 5, 237—246 (англ.).—Исследованы УФ-спектры поглощения *о*-(I), *м*-(II) и *п*-фтортолуола (III) в жидком при 30° и твердом при —180° состояниях. Спектр I (жидк.) состоит из 4 широких полос, из которых полоса 37 246 *см*$^{-1}$ отнесена к переходу 0—0. В спектре I (тв.) полосы становятся более резкими и их число возрастает до 13, причем полоса 0—0 смещается к 37 400 *см*$^{-1}$. Остальные полосы интерпретированы с помощью частот колебаний в возбужденном состоянии (в *см*$^{-1}$) 496, 707, 924 и 1230. Спектр II (жидк.) состоит из двух серий широких полос с интервалом 247 *см*$^{-1}$, отнесенных к мономерным и димерным молекулам соответственно. В спектре II (тв.) наблюдается лишь одна система, что объясняется существованием в твердом состоянии только димерных молекул. Полоса 37 239 *см*$^{-1}$ в этой системе отнесена к переходу 0—0, а остальные полосы интерпретированы с помощью частот колебаний в возбужденном состоянии (в *см*$^{-1}$) 685, 924, 1246. В спектре III (жидк.) наблюдавшиеся полосы образуют систему с полосой 36 517 *см*$^{-1}$, отнесенной к переходу 0—0, и остальными полосами, интерпретированными с помощью частот колебаний в возбужденном состоянии 843 и 1230 *см*$^{-1}$. В спектре III (тв.) каждая полоса состоит из двух компонентов с расстоянием между ними 188 *см*$^{-1}$, что объясняется расщеплением возбужденного электронного состояния. Проводится сравнение полученных результатов с данными, найденными для аналогичных соединений хлора и брома, а также для исследованных молекул в газообразном состоянии (Cave W. T., Thompson H. W., «Discuss. Faraday Soc.», 1950, 9, 41). В. Юнгман

6Б113. **Спектр поглощения фторксилолов в ближней ультрафиолетовой области.** Padhye M. R., Varadarajan T. S. The near ultraviolet absorption spectra of fluoroxylenes. «Current Sci.», 1960, 29, № 4, 129 (англ.).—Исследованы спектры поглощения паров 1-фтор-2,3-, 1-фтор-2,6-, 1-фтор-2,4-, 1-фтор-2,5-, и 1-фтор-3,4-диметилбензолов в ближней УФ-области. Во всех спектрах обнаружены системы полос, соответствующие переходу $A_{1g} - B_{2u}$ в молекуле бензола. Выпол-

нен колебательный анализ этих систем. Волновые числа полос 0—0 равны (в *см*$^{-1}$) 37 397, 37 358, 36 610, 36 919 и 36 892 соответственно. В. Юнгман

6Б114. **Спектрофотометрическое изучение образования кремниймолибденовой кислоты в растворе.** Kemula Wiktor, Rosołowski Szczęsny. Spektofotometryczne badania heteropolikwasow molibdenianokrzemowych w roztworze. «Roczn. chem.», 1960, **34**, № 1, 3—15 (польск.; рез. русск., англ.).—Спектрофотометрическим методом изучены состав и устойчивость гетерополикислот, образующихся в **кислых водн.** р-рах при р-ции $(NH_4)_2MoO_4$ с $Na_2SiO_3$. Установлено, что при pH р-ров 4,6—4,0 и 2,5—1,2 в р-рах $HNO_3$ и 2,5—1,5 в р-рах $H_2SO_4$ присутствуют соответственно α- и β-кремниймолибденовые к-ты с отношением Si : : Mo = 1 : 8. С учетом координационного числа 4 для Si предполагается, что состав α- и β-кремниймолибденовых к-т соответствует ф-ле $H_4[Si(Mo_2O_7)_4]\cdot nH_2O$. Оценена кажущаяся константа нестойкости к-т, равная в обоих случаях $1{,}6\cdot 10^{-12}$. При нагревании р-ров до 100° в течение 30 мин. необратимо образуется соединение с отношением Si : Mo = 1 : 12 (pH р-ров 0—4,0) — γ-кремниймолибденовая к-та, для которой предложена ф-ла $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]\cdot nH_2O$ с учетом координационного числа 4 для Si. Кажущаяся константа нестойкости γ-кислоты найдена равной $2{,}0\cdot 10^{-14}$ при комнатной т-ре. Ю. Харитонов

6Б115. **О молекулярных комплексах йода с многоядерными ароматическими углеводородами.** Chowdhury Mihir, Basu Sadhan. Some notes on molecular complexes between iodine and polynuclear aromatic hydrocarbons. «J. Chem. Phys.», 1960, **32**, № 5, 1450—1452 (англ.).—Спектрофотометрическим методом (в области 340—430 *мμ*) изучено комплексообразование $J_2$ в $CCl_4$ с нафталином (I), антраценом (II), пиреном (III), фенантреном (IV), хризеном (V) и стильбеном (VI) при больших конц-иях $J_2$ и малых конц-иях углеводородов. Установлено, что в р-рах образуются комплексы с отношением $J_2$ : углеводород = 2 : 1. Определены константы образования комплексов *K* и мол. коэф. поглощения ε. Найдено (1-я цифра — $K\cdot 10^2$, 2-я — ε, в скобках — длина волны, в *мμ*): **I** 3,82, 181 (363), **II** 4,10, 227 (430), **III** 4,00, 200 (425), **IV** 5,48, 175 (367), **V** 4,00 185 (388), **VI** 4,70, 238 (372). Положение максимумов в спектрах поглощения комплексов с отношением $J_2$ : углеводород = 2 : 1 практически совпадает с положением максимумов в спектрах поглощения комплексов с отношением $J_2$ : углеводород = = 1 : 1 (РЖХим, 1959, № 5, 14299). Величина *K* для всех комплексов 2 : 1 с изученными углеводородами практически не зависит от природы углеводорода, но сильно превышает величину *K* для комплексов 1 : 1. Предполагается, что при больших конц-иях $J_2$ перенос заряда $J_2$ — углеводород происходит преимущественно за счет контакта молекулы углеводорода с несколькими молекулами $J_2$, а при малых конц-иях $J_2$ — преимущественно за счет образования комплексов 1 : 1.

Ю. Харитонов

6Б116. **Изучение производных меконовой кислоты. VII. Связь между строением и стабильностью ультрафиолетовых спектров соединений, родственных меконовой кислоте.** Fukushima Hiroyuki. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1960, 80, № 1, 72—78 (японск., рез. англ.).—Получены УФ-спектры водн. р-ров соединений с различной устойчивостью, родственных меконовой к-те (I). Для определения зависимости стабильности УФ-спектров от строения измерены изменения в молярных конц-иях свыше 20 типов соединений, родственных I, в р-ре воды, 0,05 н. соляной к-те и 0,05 н. гидроокиси натрия после выстаивания в течение 24 час. УФ-спектр водн. р-ров чрезвычайно неустойчив для соединений с гидроксилом в положении 5, которые легко принимают кето-форму. Однако даже эти соединения становятся стабильными в 0,05 н. р-ре соляной к-ты, где γ-пироновое кольцо с трудом подвергается разрыву. Соединение полностью стабилизировалось переводом в енольную форму с образованием внутреннего комплекса с металлом. Соединения с устойчивым УФ-спектром в водн. р-ре становятся неустойчивыми в 0,05 н. р-ре гидроокиси натрия, где их γ-пироновое кольцо раскрывается. Посредством этого было показано, что в 0,05 н. р-ре NaOH не только происходит раскрытие кольца, но также последующее разложение β-дикетоновых соединений. На основании этих фактов удалось объяснить чрезвычайную неустойчивость УФ-спектров для водн. р-ров соединений, в которых гидроксильная группа в положении 5 легко переходит в кето-форму. Скорость разложения этих соединений в 0,05 н. р-ре NaOH была измерена с помощью УФ-спектров, полученных после выдерживания р-ра в течение 24 час. и подкисления соляной к-той до образования циклов. Таким же образом было исследовано влияние групп 5-OH, 5-$CH_3$ и 2-COOH на стабильность γ-пиронового кольца производных I. В этом случае γ-пироновое кольцо становилось еще более неустойчивым при действии на него щелочи вследствие нарушения симметрии около кетонной группы в положении 4γ-пиронового кольца. Сообщение VI см. РЖХим, 1959, № 19, 67676. Резюме автора

6Б117. **Спектральное исследование системы нитробензол — бензидин.** Гольцев В. Д. «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 2, 21—25.—Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие между нитробензолом (I) и бензидином (II) в спирт. р-рах. Установлено, что в р-рах образуются комплексы с отношением I : II = 1 : 1 и 1 : 2. Для комплекса 1 : 1 определена кажущаяся константа равновесия р-ции комплексообразования, равная 0,1, и энергия связи I—II, равная 1,2 *ккал/моль* и имеющая тот же порядок, что и энергия связи в комплексе анилин — I. Оценено значение кажущейся константы равновесия р-ции образования комплекса 1 : 2, равное 0,015. Приведены спектры поглощения (∼420—490 *мμ*) комплексов и ход коэф. экстинкции с изменением длины волны. Поглощение комплексов 1 : 1 растет с уменьшением длины волны; поглощение комплексов 1 : 2 достигает максимума при 440 *мμ*. Ю. Харитонов

6Б118. **Бензилиденанилин. I. Структура и ультрафиолетовый спектр поглощения бензилиденанилина.** Ebara Nozomu. Benzylideneaniline. I. Structure and ultraviolet absorption spectrum of benzylideneaniline. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, **33**, № 4, 534—539 (англ.).—Сопоставление УФ-спектров поглощения бензилиденанилина (I) и его производных, азо- и азоксибензола и их сопряженных к-т, а также некоторых других ароматич. соединений позволяет сделать вывод, что в молекуле I плоскость бензольного кольца у атома N почти перпендикулярна к плоскости остальной части молекулы. Такая структура удовлетворительно объясняет ряд эксперим. фактов, которые не согласуются с плоской моделью. Приведены спектры (200—500 *мμ*) р-ров в $C_2H_5OH$: $RC_6H_4N{=}CHC_6H_5$ с R = = H, *n*- и *м*-$NO_3$, *n*- и *o*-$OCH_3$, *n*-, *м*- и *o*-Cl, стильбена, *n*-метоксистильбена, азо- и азоксибензола и их сопряженных к-т. В. Коряжкин

6Б119. **Место протонирования карбоксильной группы.** Stewart Ross, Yates K. The position of protonation of the carboxyl group. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 15, 4059—4061 (англ.).—Определены основности 22 мета- и пара-замещ. бензойных к-т и установлено наличие линейной корреляции между p*K*(BH+) замещ. бензойных к-т с p$K_a$ замещ. бензойных к-т, а также с p*K*(BH+) соответствующих замещ. ацетофенонов. С помощью УФ- и ИК-спектров изучено влияние заместителей на частоты вал. кол. C=O карбоксильной группы в бензойных к-тах. На основании анализа опытных данных авторы приходят к

выводу о преобладании симметричной протонированной формы карбоксильной группы $—C(\overset{...}{=}O^{\delta+}H)_2$ над несимметричной формой $—C(=O)—O^+H_2$.

В. Быховский

**6Б120. К вопросу связи химического строения и сцинтилляционной эффективности производных 1,3,4-оксадиазола.** Швайка О. П., Греков А. П. «Оптика и спектроскопия», 1959, 7, № 6, 824—826.—Изучено влияние широкого круга пара-заместителей на сцинтилляционную эффективность 2-фенил- и 2,5 дифенил-1,3,4-оксадиазолов. Показано, что электронодонорные заместители повышают, а электроноакцепторные понижают или сводят к нулю сцинтилляционную эффективность.

А. Мальцев

**6Б121. Поправки третьего порядка к колебательно-вращательной энергии многоатомных молекул.** Maes Serge. Les corrections du troisième ordre à l'énergie de vibrationrotation des molécules polyatomiques. «Cahiers phys.», 1960, 14, № 116—117, 125—208 (франц.; рез. англ.)

**6Б122. Исследование эффекта Яна — Теллера $IrF_6$.** Claassen Howard H., Weinstock Bernard. Search for a Jahn — Teller effect in $IrF_6$. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 436—437 (англ.).—Проведено исследование колебательного спектра $IrF_6$ с целью обнаружить аномалии в поведении частоты $\sigma_2$, которых можно ожидать по аналогии с аномалиями, обнаруженными ранее у $OsF_6$ и $ReF_6$ (эффект Яна — Теллера). Симметрия основного состояния у этих гексафторидов считается одинаковой — типа $\Gamma_8$. Измерены частоты ИК-поглощения (в области призмы NaCl) и дана их интерпретация. Форма сложной полосы $\sigma_2 + \sigma_3$ у $IrF_6$ аналогична форме полосы $\sigma_1 + \sigma_3$. Это отличается от случаев $OsF_6$ и $ReF_6$, для которых эти две сложные полосы существенно различны, но аналогично случаю $PtF_6$ и 9 других гексафторидов, у которых эффект Яна — Теллера не имеет места. Измерены спектры комб. расс., из которых также явствует, что $IrF_6$ (в отличие от $OsF_6$) обнаруживает колебание $\sigma_2$. Предполагается, что отсутствие эффекта Яна — Теллера в случае $IrF_6$ связано с чисто спиновым характером 4-кратного вырождения основного состояния.

И. Берсукер

**6Б123. Силовые постоянные и коэффициенты влияния пирамидальных гидридов.** Рыбакова Г. И., Ковальчук Д. С., Морозов В. П. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 1, 34—39. — На основании новых значений нулевых частот изучены силовые поля пирамидальных гидридов типа $RH_3$ ($R = N, P, As, Sb$). Потенциальная функция принята в форме: $2V = K_q\Sigma q_i^2 + h\Sigma q_i q_j + 2ar\Sigma q_i\alpha_{ij} + br\Sigma q_i\alpha_{jk} + {}^1/_2K_\alpha r^2\Sigma\alpha_{ij}^2 + lr^2\Sigma\alpha_{ij}\alpha_{jk}$ $(i, j, k = 1, 2, 3;\ i \neq j \neq k)$, где $q_i$ — изменение длин валентных связей, равновесное значение которых равно $r$; $\alpha_{ij}$ — изменение углов H — R — H; $K_q$, $K_\alpha$, $a$, $b$, $h$, $l$ — искомые неприведенные силовые постоянные. Выведены ф-лы, выражающие в явном виде приведенные по симметрии силовые постоянные через массы атомов, валентный угол и квадраты нулевых частот. Ф-лы применимы для любых молекул аналогичной структуры и позволяют находить силовые постоянные без составления вековых ур-ний. Обнаружено незначительное расхождение между значениями силовых постоянных, полученных ранее другим методом (РЖХим, 1959, № 12, 41336). Вычислены значения коэф. влияния и исследован вопрос о влиянии на точность определения силовых постоянных погрешностей в величинах исходных параметров. Обнаружено, что между коэф. влияния растяжения связи и равновесным расстоянием $r = R — H$; между коэф. влияния деформации угла H — R — H и равновесным расстоянием H — H, а также между логарифмом силовых постоянных растяжения связи и деформации угла существуют зависимости, близкие к линейным. Л. Грибов

**6Б124. Исследование соединений селена с кислородом. IV. О состоянии водных растворов кислых селенитов и пиросоленитов щелочных металлов.** Simon A., Paetzold R. Untersuchungen an Selen — Sauerstoff — Verbindungen. IV. Über den Zustand wäßriger Alkalihydrogen- und Alkalipyroselenitlösungen. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, 303, № 1—2, 46—52 (нем.; рез. англ.).—Измерены спектры комб. расс. кристаллич. $NaHSeO_3$, $KHSeO_3$, $Na_2Se_2O_5$, $K_2Se_2O_5$, $(NH_4)_2Se_2O_5$ и $NaDSeO_3$ (I), а также их водн. р-ров при различных конц-иях (в случае I исследовались р-ры в $D_2O$). Найдено, что спектры р-ров не зависят от природы катиона. В спектрах конц. р-ров кислых селенитов наряду с линиями иона $HSeO_3^-$ присутствуют также линии иона $Se_2O_5^{2-}$. Наличие в спектрах линий обоих ионов объясняется равновесием $O_2SeOSeO_2^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HOSeO_2^-$. Частоты вал. кол. группы $SeO_2$ иона $Se_2O_5^{2-}$ выше, а частота деф. кол. ниже соответствующих величин для иона $HSeO_3^-$. При переходе от р-ра к кристаллам наблюдается увеличение частот вал. кол. группы $SeO_2$ иона $Se_2O_5^{2-}$ и понижение частот деф. кол. Для иона $HSeO_3^-$ имеет место обратная картина. Наблюдаемые особенности объясняются наличием сильных водородных связей в кристаллах кислых селенитов, частично разрушающихся при растворении. В случае пироселенитов растворение в воде приводит к образованию слабых водородных связей с молекулами р-рителя. Полоса OH в спектре р-ров $KHSeO_3$ расщеплена, как и в случае кристалла, на две компоненты, по предположению, из-за образования ассоциатов ионов $HSeO_3^-$. Сообщение III см. РЖХим, 1961, 5Б164. В. Алексанян

**6Б125. Инфракрасный спектр кристаллического трехфтористого бора.** Dows David A. Infrared spectrum of crystalline boron trifluoride. «J. Chem. Phys.», 1959, 31, № 6, 1637—1639 (англ.).—Изучены ИК-спектры поглощения твердых пленок $BF_3$ при т-ре 83°K в области основных колебательных частот. В работе использовался $BF_3$ естественного изотопного состава и обогащенный $B^{10}F_3$ до 52 и до 95%. Мультиплетная структура полос $\nu_1$ и $\nu_4$ и смещение полос $\nu_2$ и $\nu_3$ показывают, что кристаллич. структура $BF_3$ не изоморфна структуре $BCl_3$ и $BBr_3$ и что в данном случае имеет место гораздо более сильное межмолекулярное взаимодействие. Предполагается, что образуется связь B—F—B.

А. Штейнберг

**6Б126. Инфракрасные спектры алкилдиборанов. I. Монометилдибораны.** Lehmann Walter J., Wilson Charles O., Jr, Shapiro I. Infrared spectra of alkyldiboranes. I. Monomethyldiboranes. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 4, 1088—1093 (англ.).—Исследованы спектры поглощения пяти изотопич. производных монометилборана $B_2{}^{10}H_5CH_3$, $B_2H_5CH_3$, $B_2D_5CH_3$, $B_2H_5$-$CD_3$ и $B_2D_5CD_3$ в газообразном состоянии в области 650—5000 *см*$^{-1}$ и дано отнесение наблюдавшихся полос.

В. Юнгман

**6Б127. Корреляция частоты валентных колебаний фосфорильной группы для производных фосфоновой кислоты.** Griffin C. E. Phosphoryl stretching frequency correlation for phosphonic acid derivatives. «Chemistry and Industry», 1960, № 33, 1058—1059 (англ.).—Приведены частоты вал. кол. $\gamma$ (PO) фосфорильной группы в 19 производных фосфоновой к-ты типа AP(O)XY, где при X и Y = $OC_2H_5$ A = $CH_3$, $C_2H_5$, *н*-$C_3H_7$, *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_6H_{13}$, $CH_2{=}CH$, $CH_2{=}CHCH_2$—, $C_6H_5$-$CH_2$, $C_6H_5$, $ClCH_2$, $Cl_2CH$, $CCl_3$, $BrCH_2$, $HOCH_2$, $CH_3COCH_2$; при A = $CH_3$ X и Y равны соответственно $OCH_3$ и $OCH_3$, $OC_2H_5$ и $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_2$ и $N(CH_3)_2$; при A = $C_6H_5$ X и Y = H и $OC_2H_5$. Обнаружена линейная зависимость частоты от величины $\Sigma\sigma^*$ (сумма постоянных Тафта для всех заместителей при группе P=O), выражающаяся ур-нием $\gamma$ (PO) = 1168 + 16,80 $\Sigma\sigma^*$ *см*$^{-1}$. Расхождение вычисленных и опытных значений частоты не превышает 4 *см*$^{-1}$. Определены величины $\sigma^*$

для групп $(CH_2)_2CO_2C_2H_5$, $(CH_2)_3CO_2C_2H_5$ и $N(CH_3)_2$, составляющие соответственно 0,39; 0,39 и 0,68.

Б. Локшин

6Б128. **Инфракрасные спектры и общие свойства неорганических роданидов.** Mitchell P. C. H., Williams R. J. P. The infrared spectra and general properties of inorganic thiocyanates. «J. Chem. Soc.», 1960, Apr., 1912—1918 (англ.).—Получены ИК-спектры поглощения твердых неорганич. роданидов и изороданидов, а также комплексных роданидов и изороданидов в области вал. кол. ν(CN) (2000—2200 *см*$^{-1}$). Величина ν(CN) в общем увеличивается, в зависимости от характера связи группы SCN с атомом M металла, в ряду $M-NCS \leqslant M-SCN < M'-SCN-M$, где M′ может быть также внешнесферным катионом в случае комплексных соединений. ν(CN) также увеличивается с увеличением заряда и уменьшением ионного радиуса M. На величину ν(CN) оказывают влияние характер связи (ионная, ковалентная) группы SCN с M, природа и координационное число M, природа внешнесферного катиона, величина угла MSC, число групп SCN, присутствующих в соединении. Критикуется применение спектрохим. ряда лигандов в качестве критерия силы поля лигандов.

Ю. Харитонов

6Б129. **Инфракрасные спектры органических соединений титана, содержащих алкоксильные и внутрикомплексные группы.** Yamamoto Akio, Kambara Shu. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1959, **80**, № 11, 1239—1243, A 97 (японск.; рез. англ.) —Получены ИК-спектры соединений, образующихся при р-циях тетраалкоксититана с ацетилацетоном, этилацетоацетатом, салициловым альдегидом и метилсалицилатом. Продукты р-ций имеют как алкоксильные, так и внутрикомплексные группы, и отнесение частот проведено в связи с обсуждением структуры полученных соединений. Сильные эффекты комплексообразования наблюдались в сдвигах двух групп CO этих внутрикомплексных групп. В ИК-спектре $\{TiO(CH_3COCHCOCH_3)_2\}_2$, полученного гидролизом $Ti(OR)_2(CH_3COCHCOCH_3)_2$, найдены две полосы, которые могут быть отнесены к колебанию Ti—O—Ti.

Резюме автора

6Б130. **Неплоские колебания связей CH в некоторых многоядерных ароматических углеводородах.** Randić Milan. Out-of-plane CH vibrations in some polynuclear aromatic hydrocarbons. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 3, 710—713 (англ.).—Неплоские колебания связей CH в 1-метил-1,2-бензантрацене рассматриваются как колебания связанных осцилляторов. Взаимодействие несоседних связей CH не учитывается. Вековой определитель, содержащий только силовую постоянную связь CH и силовую постоянную ее взаимодействия с соседней связью CH, распадается на субопределители, число и порядки которых зависят от положения метильной группы в молекуле. Наибольшей интенсивностью обладают полосы, частоты которых соответствуют максим. корню каждого субопределителя. Интенсивности остальных полос очень малы. 12 возможным положениям метильной группы соответствуют спектры четырех типов, содержащие в области 900—650 *см*$^{-1}$ по 4, 3, 2 и 3 интенсивные полосы. По опытным значениям частот этих полос, равным 880, 820, 780, 750 *см*$^{-1}$, вычислены силовые постоянные: $0{,}468 \cdot 10^5$ и $-0{,}080 \cdot 10^5$ *дн см*$^{-1}$. По описанному методу определено число интенсивных полос в ИК-спектрах нафталина, антрацена, фенантрена и бензантрацена. Частоты этих полос равны 830; 720, 880; 730, 810 и 740, 800, 880 *см*$^{-1}$ соответственно.

М. Ковнер

6Б131. **Инфракрасные спектры в поляризованном свете этилендиамина и этилендиамина-$d_4$.** Sabatini A., Califano S. Infra-red spectra in polarized light of ethylenediamine and ethylenediamine-$d_4$. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 6, 677—688 (англ.).—Исследованы ИК-спектры $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (I) и $ND_2CH_2CH_2ND_2$ (II) в газообразном (при т-рах 50, 100 и 150°) жидком и твердом (при т-ре сухого льда) состояниях. В последнем случае исследовались ориентированные поликристаллич. пластинки в поляризованном ИК-излучении. Замечены значительные отличия спектров различных фаз, объясняемые изменением характера межмолекулярного взаимодействия. Во всех агрегатных состояниях присутствует лишь один поворотный изомер, так как интенсивность полос, а также дипольный момент не меняются с т-рой, а в спектре твердой фазы исчезает лишь одна полоса, общее же число пиков даже увеличивается по сравнению с другими фазами. Из-за ряда трудностей однозначного заключения о структуре молекул **I** и **II** не дано. Проведено отнесение частот I и II в предположении точечной группы симметрии $C_{2v}$.

Ю. Пентин

6Б132. **Алкалоиды** *Colanum*. **Часть XIV. Интенсивности валентных колебаний N—H соласодина, томатидина и некоторых их производных.** Briggs L. H., Colebrook L. D., Miller H. K., Sato Y. *Solanum* alkaloids. Part XIV. The NH stretching intensities of solasodine, tomatidine, and some derivatives, «J. Chem. Soc.», 1960, Aug., 3417—3418 (англ.).—На примере ИК-спектров соласодина (I), томатидина (II), дигидротоматидина, соласо-3,5-диена, α- и β-соласоданов показано, что полосы вал. кол. N—H вторичной аминогруппы в алкалоидах соланума не проявляются в ИК-спектре в обычных условиях (таблетки из KBr, вазелиновое масло или р-ры в $CCl_4$). Очень слабые полосы поглощения в области 3334—3373 *см*$^{-1}$ удалось получить, снимая спектры насыщ. р-ров в $CCl_4$ и $CS_2$ в кюветах толщиной до 20 *мм*. Принадлежность указанных полос к вал. кол. N—H доказана сравнением с полученными в аналогичных условиях спектрами алкалоидов, в которых атом водорода аминной группы замещен: N-метил-**II**, ацетил N-метил-I, диацетил-I, триацетилдигидросоласоданола, 30,N-диацетилдигидросоласоданола. В спектрах всех этих соединений отсутствует поглощение в области 3373—3334 *см*$^{-1}$, кроме последнего соединения, имеющего интенсивную полосу связанного гидроксила при 3366 *см*$^{-1}$. Часть XIII см. РЖХим, 1958, № 22, 74160.

Б. Локшин

6Б133. **Наперстянка X. Инфракрасные спектры некоторых соединений наперстянки глюкозидов и агликонов.** Bell Frederick K. Digitalis. X. The infrared absorption spectra of some digitalis glycosides and aglycones. «J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.», 1960, 49, № 5, 277—280 (англ.).—Исследовались ИК-спектры трех образцов технических лантазидов (A, B и C), трех промежуточных гликозидов (дигитоксин, гитоксин и дигоксин) и их агликонов в области 2,5—15 μ в дисках с KBr. Отмечается, что некоторые полосы поглощения в этих спектрах могут оказаться полезными для целей идентификации.

Э. Мистрюков

6Б134. **Наблюдение π-компонент штарковского расщепления в микроволновой спектроскопии. Прецизионные измерения для HCN.** Bhattacharya Brojo N., Gordy Walter. Observation of π stark components in microwave spectroscopy: precision measurements on HCN. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 1, 144—149 (англ.).—Исследован эффект Штарка перехода $J = 0 \rightarrow 1$ ($\lambda \approx 3$ *мм*) вращательного спектра молекулы HCN для случая параллельных и перпендикулярных полей и определен дипольный момент (μ) $2{,}985 \pm 0{,}005$ *D* в основном колебательном состоянии. Измерялась зависимость сдвига частот $(\nu - \nu_0)$ от напряженности электрич. поля для σ-компонент ($\Delta M_j = 0$) в случае промежуточного и сильного поля и для π-компонент ($\Delta M_j = \pm 1$) в случае сильного поля. Расчет μ производился с учетом квадрупольного и

магнитного взаимодействия ядра азота. Необходимые постоянные получены из измерений частот перехода $J = 0 \to 1$ в отсутствие электрич. поля и равны (в *Мгц*) $\nu_0 = 88631{,}623$, $eqQ = -4{,}714$, $C = 0{,}013$. Для исследований применялся видео-спектроскоп с поглощающей ячейкой в виде двух параллельных пластин, в которой возбуждалась волна *TEM* при наблюдении σ- и $TE_1$ при наблюдении π-компонент. Г. Шипуло

**6Б135. Теория постоянных спин-спиновой связи протонов в ненасыщенных молекулах.** Karplus Martin. Theory of proton coupling constants in unsaturated molecules. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 16, 4431—4432 (англ.). — Предложено теоретич. объяснение наблюдаемым высоким (1,5—7 *гц*) значениям постоянных спин-спиновой связи (ПССС) протонов в ненасыщ. соединениях, находящихся у атомов С, отстоящих друг от друга на 2 или 3 связи С — С (или С = С). Показано, что существенный вклад в ПССС протонов вносит обменное взаимодействие π- и σ-электронов (в то время как вклад σ-электронов составляет только ~0,5 *гц*), причем этот вклад выражается ф-лой (вывод которой не приводится): $A_{HH'}(\pi) = K\Sigma_T\, a_H(T)\, a_{H'} \times (T) / \Delta_\pi(T)$. Обозначения: Н и Н' — атомы водорода, спин-спиновое взаимодействие которых рассматривается; $K = 2{,}1 \cdot 10^{-15}$; $a_H(T)$ и $a_{H'}(T)$ — постоянные сверхтонной структуры (в *гц*) для протонов Н и Н' в фрагментах π-электронного бирадикала, соответствующего возбужденному триплетному ($T$) состоянию рассматриваемой молекулы; $\Delta_\pi(T)$ — энергия возбуждения триплетного состояния (в *эв*); суммирование по $T$ — по всем возбужденным триплетным состояниям π-электронов (из которых практически учитывается только низшее). С помощью полученной ф-лы, с использованием эксперим. значений $a_H$ и $\Delta_\pi$, произведен расчет величин $A_{HH'}(\pi)$ (первые цифры, в *гц*) для следующих пар протонов: Н — С = С — С — Н — 1,7 (—1,4 — —1,8); Н — С = С=С—Н —6,7 (6,1—7,0, знак неизвестен); Н—С—С=С—С—Н + 2,0 (1,2—1,5, знак неизвестен;) Н — С= С=С=С—Н +7,8 (нет данных) В скобках — имеющиеся эксперим. данные. Т. Ребан.

**6Б136. Спектр ядерного магнитного резонанса метилацетилена при высокой разрешающей способности.** Shoolery J. N., Johnson L. F., Anderson W. A. The high resolution nmr spectrum of methyl acetylene. «J. Molec. Spectrosc.», 1960, 5, № 2, 110—117 (англ.).—Исследован спектр ядерного магнитного резонанса чистого жидкого метилацетилена в сильном магнитном поле (14 092 *гс*) для следующих изотопич. комбинаций: $C^{12}H_3-C^{12}\equiv C^{12}H$ (I), $C^{13}H_3-C^{12}\equiv C^{12}H$ (II), $C^{12}H_3-C^{13}\equiv C^{12}H$ (III) и $C^{12}H_3-C^{12}\equiv C^{13}H$ (IV). Спектр протонного магнитного резонанса **I** соответствует схеме $AB_3$, причем постоянная спин-спиновой связи $J(HH) = 2{,}93$ *гц* превосходит относительное хим. смещение метильных и ацетиленового протонов, $\delta_\nu = 2{,}2$ *гц* (при резонансной частоте 60 *Мгц*). Спектры **II, III** и **IV** отличаются от спектра **I** благодаря дублетному расщеплению линий протонного резонанса (обусловленному спином $s = 1/2$ ядра $C^{13}$), причем постоянная спин-спиновой связи $J(C^{13}H)$ сильно зависит от расстояния $C^{13}$—Н. Так, для метильных протонов в II, III и IV соответственно $J(C^{13}H)$ равна 131,4; 10,6 и 4,8 *гц*, а для ацетиленового протона в **II, III** и **IV** соответственно 3,6; 50,8 и 247,6 *гц*. В то же время наличие $C^{13}$ в **II, III** и **IV** увеличивает неэквивалентность протонов по сравнению с **I** и (благодаря спин-спиновой связи протонов) усложняет спектр. Так, в **II, III** и **IV** спектр группы $CH_3$ состоит из пары дублетов, а спектр группы ≡СН — из пары квадруплетов (с отношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1). Т. Ребане

**6Б137. Качественные аспекты спектров протонного магнитного резонанса высокого разрешения некоторых соединений циклогексана.** Musher J. I. High-resolution hydrogen magnetic resonance spectra of some cyclohexane compounds-qualitative aspects. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 7, 835—839 (англ.).—Получены спектры протонного магнитного резонанса *цис-* и *транс*-изомеров 1,2-; 1,3- и 1,4-диметилциклогексанов и некоторых других соединений циклогексана в $CS_2$. На основе значений хим. смещений частота инверсии кольца молекулы оценена > 10 *гц*. Отмечается заметное различие констант спин-спиновой связи протонов кольца и метильных групп для различных положений заместителя относительно кольца. Спин-спинового взаимодействия заместитель — экваториальный протон не обнаружено в *транс*-1-метил-2-этилциклогексане, метилциклогексане и в некоторых других алкилциклогексанах. Л. Сумин

**6Б138. Исследование переноса протона методом ядерного магнитного резонанса. I. Диффузионная кинетика реакций аммонийного иона в водных кислотах. II. Константы скорости и механизм реакции $CH_3NH_3^+ + OH_2 + NH_2CH_3$ в водных растворах.** Proton-transfer studies by nuclear magnetic resonance. I. Emerson Merle T., Grunwald Ernest, Kromhout Robert A. Diffusion control in the reaction of ammonium ion in aqueous acid. II. Grunwald Ernest, Karabatsos Photios J., Kromhout Robert A., Purlee E. Lee. Rate constants and mechanism for the reaction $CH_3NH_3^+ + OH_2 + NH_2CH_3$ in aqueous acid. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 547—555; 556—563 (англ.).— *I.* Прецизионной техникой ядерного магнитного резонанса на частоте 40 *Мгц* при т-ре 25±0,5° в водн. р-рах измерены константы скорости р-ций: $NH_4^+ + H_2O \xrightarrow{k_4} NH_3 + H_3O^+$ (1), $NH_3 + H_3O \xrightarrow{k_{-4}} NH_4^+ + H_2O$ (2), $NH_4^+ + NH_3 \xrightarrow{k_6} NH_3 + NH_4^+$ (3). В интервале конц-ий $NH_4Cl$ 0,25—3,00 *M* $k_{-4} = 4{,}3 \cdot 10^{10}$, а $k_6 = 1{,}17 \cdot 10^9$ сек$^{-1}$ моль$^{-1}$. При ионной силе $\mu = 0$ $k_4 = 24{,}6$ сек$^{-1}$ и резко уменьшается с увеличением конц-ии $NH_4Cl$. Определены константы кислотной диссоциации $K_A$ р-ров. Р-ция (1) изучалась также в смесях $H_2SO_4 - H_2O$ (обмен с $(ND_4)_2SO_4$; 50—60 вес. % $H_2SO_4$), где полупериод изотопного обмена порядка 2—20 мин., а константа скорости $(\tau_D^{-1} + \tau_R^{-1})$ для разрыва водородной связи $H_3N...HOH$ вследствие диффузии ($D$) или вращения ($R$) порядка $51 \cdot 10^{10}$ сек$^{-1}$. Используя теорию броуновской диффузии Эйнштейна, авторы оценили $\tau_D^{-1} = 34 \cdot 10^{10}$ сек$^{-1}$, так что $\tau_R^{-1} = 17 \cdot 10^{10}$ сек$^{-1}$ (вклады от вращения $H_2O$ и $NH_3$ равны соответственно $12 \cdot 10^{10}$ и $5 \cdot 10^{10}$ сек$^{-1}$) и сделали вывод о малой вероятности вращения $NH_3$ в промежуточном комплексе. Из порядков величин $k_{-4}$ и $k_6$ сделан вывод о диффузионном контроле кинетики соответствующих р-ций. Расчетом частоты столкновений показано, что $k_{-4}$ согласуется с такой структурой переходного состояния, где $H_3O^+$ и $NH_3$ являются соседями, следующими за ближайшими соседями, причем стерич. фактор равен единице. Анализируя результаты измерений в сильных к-тах, авторы приходят к заключению об отсутствии вращения молекул в промежуточном комплексе и допускают такую ориентацию реагентов, когда неподеленная пара N обращена к кислотному протону. Для интерпретации $k_6$ допускается механизм, в котором $NH_3$ и $NH_4^+$ становятся соседями, следующими за ближайшими, в результате диффузии, так как скачок в положение ближайших соседей потребовал бы большой энергии активации, связанной с замещением прочно связанной молекулы воды. Р-ция (1), по-видимому, контролируется активацией, причем отрицательный солевой эффект предполагает рассредоточение заряда в переходном состоянии.

*II.* Техникой ядерного магнитного резонанса измерены константы скорости р-ций $CH_3NH_3^+ + NH_2CH_3 \xrightarrow{k_8} CH_3NH_2 + HN^+H_2CH_3$ и $CH_3NH_3^+ + OH_2 \xrightarrow{k_7} CH_3NH_2 +$

$+ HN^+H_2CH_3$ в водн. р-рах при 25°. Показано, что отношение $k_6 / k_7$ постоянно в области конц-ий $CH_3NH_3Cl$ (I) 1,7—8,1 *M*. Величины $k_6$ и $k_7$ обратно пропорциональны вязкости р-ра. Экстраполированные к бесконечному разбавлению значения при 25° равны $k_6^0=4{,}0\cdot10^8$ и $k_7^0 = 5{,}3\cdot10^8$ *сек*$^{-1}$*моль*$^{-1}$. Определены также $K_A$, плотности и вязкости водн. р-ров I (1,7—9,0 *M*). Измерение активности воды в этих р-рах показало, что коэф. ионной моляльной активности I почти постоянны во всей исследуемой области конц-ий. На основании значения $k_7$ и факта постоянства $k_7/k_6$ сделан вывод, что наиболее вероятной и лимитирующей стадией р-ции с константой $k_7$ является перенос протона от молекулы воды в сольватную оболочку иона $CH_3NH_3^+$ с образованием «тройного» иона $CH_3NH_3^+ \times \times OHHNH_2^+CH_3$. В. Быховский

**6Б139. Анализ спектра ядерного магнитного резонанса групп типа $A_3B_2X_2$.** Глазков В. И. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 3, 417—418.—Произведен общий анализ спектра ядерного магнитного резонанса системы ядер типа $A_3B_2X_2$. Вычислены волновые функции системы и приведены ф-лы для расчета частот переходов и интенсивностей линий. С помощью полученных результатов расшифрованы спектры протонного магнитного резонанса $CH_3CH_2CH_2Br$ (I) и $(CH_3CH_2CH_2)_2O$ (II). Определены следующие параметры этих спектров (первые цифры — для I, вторые — для II): $\nu^{\delta}(CH_3—CH_2)$ 25,1 ± 1,5; 18,6 ± 1,5, $J(CH_3—CH_2)$ 7 ± ± 0,5; 7 ± 0,5; $\nu^{\delta}(CH_2—CH_2)$ 45,7; 53,3; $J(CH_2—CH_2)$ 6,26; 5,8. Величины хим. сдвигов $\nu^{\delta}$ и постоянных спин-спиновой связи протонов *J* даны в *гц*. Л. Сумин

**6Б140. Анализ спектров ядерного магнитного резонанса некоторых групп насыщенных и ненасыщенных углеводородов.** Banwell C. N., Sheppard N., Turner J. J. The analysis of the nuclear magnetic resonance spectra of some saturated and unsaturated hydrocarbon groupings. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 7, 794—798 (англ.).—Изучены спектры протонного магнитного резонанса ряда ненасыщ. и насыщ. углеводородов (замещенных этилена и этана). Найдены константы спин-спиновой связи (КСС) протон — протон, протон — фтор и протон — $C^{13}$. Наблюдается корреляция между КСС и значениями электроотрицательности атомов (или групп атомов), присоединенных к винильному радикалу. Для замещ. этанов в случае симметрии и эквивалентности всех протонов наблюдались слабые линии-спутники, обусловленные взаимодействием протонов с ядрами $C^{13}$. Отношение КСС *транс-* и *гош*-конфигураций (в случае взаимодействия H с $C^{13}$) в среднем равно 6, что согласуется с теоретич. оценками. Н. Померанцев

**6Б141. Получение новых бициклопентильных производных циклопентадиена. Изучение структуры при помощи протонной магнитной резонансной спектроскопии.** Blakely C. F., Gillespie R. J., Roubinek L., Wassermann A., White R. F. M. Conversion of cyclopentadiene into new bicyclopentyl derivatives. Structure determination with the help of proton magnetic resonance spectroscopy. «Nature» (Engl.), 1960, 187, № 4738, 662 (англ.).—Описаны получение и свойства трех новых бициклопентильных производных циклопентадиена: трихлоруксусного эфира $C_{12}H_{13}O_2Cl_3$ (I), спирта $C_{10}H_{14}O$ (II) и насыщ. спирта $C_{10}H_{18}O$ (III). Исследованы спектры протонного магнитного резонанса I, II и III. Подробно обсужден спектр II, состоящий из 4 линий, обусловленных: водородами ненасыщ. атомов углерода; гидроксильными водородами; водородами, присоединенными вместе с гидроксилом к насыщ. атому углерода, и водородами у других насыщ. атомов углерода. На основании полученных данных установлено, что II является 3-(циклопента-2′,4′-диенил)-циклопентанолом. Н. Померанцев

**6Б142. Протонирование амидов.** Fraenkel Gideon, Franconi Cafiero. Protonation of amides. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 17, 4478—4483 (англ.).—Исследованы спектры протонного магнитного резонанса ряда амидов как в чистом виде, так и в виде р-ров в 100%-ной $H_2SO_4$ (и $D_2SO_4$), а также в водн. р-рах других к-т (HCl, HBr, $HClO_4$). Показано, что протонирование всех исследованных амидов происходит преимущественно у атома O (а не у атома N), что согласуется с большей стабилизацией структуры HO ⋯ C(R) ⋯ N+ < (благодаря сопряжению) по сравнению со структурой O=C(R)—N+ ⩽ H. В кислых водн. р-рах обнаружен протонный обмен между атомами O и N, но конц-ия формы, протонированной у атома N, слишком мала для ее колич. определения. Описан уточненный метод определения барьера внутреннего вращения в N,N-диметилформамиде (I). Для I и протонированной формы I соответственно определены барьеры 9,6 ± 1,5 и 12,7 ± 1,5 *ккал/моль*. Определены константы скорости (400 *моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$) и энергия активации (7 ± 0,5 *ккал/моль*) процесса обменного протолиза N,N-диметилацетамида (II) (0,4 *M*) в водн. р-ре NCl (6 *M*). Криоскопич. измерениями показано, что I, II, N-метилацетамид и ацетамид в 100%-ной $H_2SO_4$ однократно протонированы. Т. Ребане

**6Б143. Спиновое взаимодействие ядер $H^1—P^{31}$ в фосфатных эфирах.** Dudek Gerald O. $H^1—P^{31}$ spin coupling in phosphate esters. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 624—625 (англ.).—Измерены константы спин-спинового взаимодействия (*J*) $H^1—P^{31}$ для ряда фосфатных эфиров. Изменения *J* предполагаются обусловленными двумя факторами: изменением окружения метиленовых групп заместителя и изменением электронного окружения вблизи ядер фосфора, вызванного заместителем. Эксперим. данные для небольшого числа несимметричных соединений показывают, что влияние второго фактора мало. Н. Померанцев

**6Б144. Протонный магнитный резонанс замещенных пропенов. II. 2,3-дизамещенные пропены.** Whipple E. B., Goldstein J. H., McClure G. R. Proton magnetic resonance in substituted propenes. II. 2,3-disubstituted propenes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 15, 3811—3813 (англ.).—Измерены хим. смещения линий протонного магнитного резонанса и вычислены константы спин-спиновой связи (*K*) 2,3-дизамещенных пропена, где заместителями в положении 2 были J, Br, Cl, OH, а в положении 3 — Cl, Br и $CH_3$. Отмечается более сильное влияние заместителя в положении 2 по сравнению с положением 3. Повышение полярности р-рителя привело к уменьшению *K* для далеких протонов в молекулах дигалогенпропенов. Обсуждаются возможные различия в строении растворенных молекул в р-рителях с различной диэлектрич. проницаемостью, связанные с заторможенным вращением вокруг связи C—C в фрагменте =C—$CH_2$—. Результаты сравниваются с данными для 2-замещенных пропана (сообщение I, РЖХим, 1961, 2Б101). Л. Сумин

**6Б145. Спектр магнитного резонанса ядер фтора в перхлориле фторида.** Brownstein S. The fluorine resonance spectrum of perchloryl fluoride. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 9, 1597—1599 (англ.).—На частоте 56,4 *Мгц* при высокой разрешающей способности исследован спектр магнитного резонанса ядер фтора в перхлориле фторида (I). Спектр состоит из двух перекрывающихся линий, смещенных друг относительно друга на 310 *гц* и имеющих ширину (на уровне интенсивности, составляющем 50% от максимальной) 430 *гц*. Относительное хим. смещение (XC) спектра в сторону слабого магнитного поля (по сравнению с трифторуксусной к-той (II)) составляет $320\cdot10^{-6}$, а интенсивность спектра I в 40 раз меньше, чем у II. Высокое значение XC I (близкое к максим. значению XC у соединений фтора — к XC $F_2$) приписано высокой электроотрицательности группы $ClO_3$ (отсутствие диполь-

ного момента у I указывает на близость электроотрицательностей атома F к группе $ClO_3$). Дана качеств. интерпретация расщепления линий спектра на основе учета спин-спинового взаимодействия ядер F и $Cl^{35}$, $Cl^{37}$. Значительное уширение линий в спектре I по сравнению со спектром II приписано быстрой релаксации спинов ядер хлора. Т. Ребане

6Б146. **Строение катионов пиридона.** Katritzky A. R., Jones Richard A. Y. The structure of pyridone cations. «Proc. Chem. Soc.», 1960, Sept., 313—314 (англ.).—Исследованы спектры протонного магнитного резонанса пиридона (I), гидрохлорида I, гидрохлорида 2,6-лутидона, 1-метилпиридона и 4-этоксипиридина в $SO_2$. В спектрах отсутствуют линии N-протонов. Интерпретация спектров дана на основе предположения о присоединении протона к атому O в I. Высказано мнение, что и в других р-рителях O-протонированная форма I преобладает над N-протонированной формой. Т. Ребане

**6Б147. Исследование межмолекулярных связей, образуемых этанолом и хлорэтанолом в различных растворителях, методом ядерного магнитного резонанса.** Cantacuzène Jean, Gassier Jacqueline, Lhermitte Yvonne, Martin Maryvonne. Etude par résonance magnétique nucléaire de liaisons intermoléculaires de l'éthanol et des éthanols chlorés dans différents solvants. «C. r. Acad. sci.», 1960, **251**, № 6, 866—868 (франц.).—Исследована концентрационная зависимость магнитного экранирования O—H-протонов этанола, 2-хлорэтанола, 2,2-дихлорэтанола и 2,2,2-трихлорэтанола (I) в р-рах $CCl_4$, хлороформа, тетрагидрофурана, пиридина и триэтиламина. В инертном р-рителе ($CCl_4$) наибольшую ассоциацию обнаруживает I. В полярных р-рителях имеет место диссоциация молекул этанолов и комплексообразование с молекулами основных р-рителей, причем с увеличением числа атомов хлора в молекуле этанола понижается основность атома O (и повышается кислотность атома H) группы O—H. Т. Ребане

6Б148. **Температурная зависимость частот квадрупольного резонанса при постоянном давлении.** Brown R. J. C. Temperature dependence of quadrupole resonance frequencies under constant pressure. «J. Chem. Phys.», 1960, **32**, № 1, 116—118 (англ.).—При т-ре 5—45° измерена частота квадрупольного резонанса (ν) α-фазы *n*-дихлорбензола (I), приблизительно линейно убывающая от 34,3372 *Мгц* при 5° до 34,1939 *Мгц* при 45°. Методом наименьших квадратов получена следующая зависимость ν в I от т-ры: $\nu = (34\,261{,}5 \pm 0{,}1) - (3{,}62 \pm 0{,}01)t - (0{,}0074 \pm 0{,}0006)\ t^2$ *кгц*; $t = T - 300°$; $T$ — абс. т-ра. Теоретич. рассмотрение зависимости $\nu(t)$ проведено в предположении, что константа квадрупольного взаимодействия не зависит от объема и что частоты колебаний решетки являются линейными функциями т-ры. Э. Федин

6Б149. **Зеемановское расщепление ядерных квадрупольных уровней в куприте.** Cox Henry L., Jr, Williams Dudley. Zeeman splitting of nuclear quadrupole levels in cuprite. «J. Chem. Phys.», 1960, **32**, № 2, 633—634 (англ.).—Исследовано зеемановское расщепление линий квадрупольного резонанса (КР) $Cu^{63}$ и $Cu^{65}$ в куприте. Использовалось магнитное поле от 500 до 3000 *гс*. По измеренным расщеплениям сигналов КР вычислены магнитные моменты ядер $Cu^{63}$ и $Cu^{65}$: $\mu Cu^{63} = 2{,}2261 \pm 0{,}007$; $\mu Cu^{65} = 2{,}3765 \pm 0{,}007\ \mu_{яд}$, а также соответствующие константы квадрупольного взаимодействия $eQq$ для $Cu^{63} = 51{,}956 \pm 0{,}04$ *Мгц* и $eQq$ для $Cu^{65} = 48{,}065 \pm 0{,}04$ *Мгц* (при 28°). Найдена верхняя граница параметра асимметрии градиента электрич. поля $\eta < 0{,}0012$. Ширина линии КР в куприте равна ~15 *кгц*. Э. Федин

**6Б150. Температурная зависимость частоты чисто квадрупольного резонанса хлора в молекулярных кристаллах.** Gutowsky H. S., McCall D. W. Temperature dependence of the chlorine pure quadrupole resonance frequency in molecular crystals. «J. Chem. Phys.», 1960, **32**, № 2, 548—552 (англ.).—Изучена температурная зависимость частоты $\nu_T$ квадрупольного резонанса (КР) $Cl^{35}$ в $CCl_4$, $CHCl_3$ (I), $CH_2Cl_2$ (II), $CH_3CCl_3$ и $(CH_3)_3CCl$. Результаты лишь полуколичественно описываются теорией Байера (Bayer H., Z. Phys., 1951, **130**, 227). Между 77 и 154° К эксперим. точки ложатся выше теоретич. кривых зависимости $(\nu_T - \nu_0)/\nu_0$ от $T$. При более высоких т-рах $T$ расхождение меняет знак. Сделан вывод, что уточнение теории Байера возможно путем учета кристаллич. структуры. Отмечается, что влияние межмолекулярного взаимодействия на температурную зависимость градиента электрич. поля имеет тот же порядок величины, что и температурная зависимость частот крутильных колебаний молекул. Только в I и II удалось проследить температурную зависимость $\nu_T$ вплоть до т-ры плавления. В остальных исследованных в-вах сигнал КР исчезает задолго до плавления. Это явление объяснено возможным уширением линии КР за счет теплового движения. Э. Федин

**6Б151. Спектр квадрупольного резонанса хлоранила и его комплексного соединения с гексаметилбензолом.** Douglass Dean C. Quadrupole resonance spectrum of chloranil and its hexamethylbenzene complex. «J. Chem. Phys.», 1960, **32**, № 6, 1882—1883 (англ.).—Изучен спектр квадрупольного резонанса (КР) ядер Cl в хлораниле (I). При 77° К спектр состоит из 4 линий с частотами 37,5851; 37,5148; 37,4698; 37,4417 *Мгц*. При комнатной т-ре наблюдаются только 2 линии: 36,7885 и 36,8596 *Мгц*. В комплексном соединении (КС) I с гексаметилбензолом (II) частоты КР при 77° равны 37,5042 и 37,7161 *Мгц*. При комнатной т-ре в этом КС сигнал КР обнаружить не удалось. Указано, что наблюдаемые сдвиги частоты КР в КС по отношению к чистому I могут быть целиком обусловлены кристаллич. эффектами. Максим. оценка доли заряда электрона, переносимого в КС от II к I, не превышает 5—10%. В КС хлористого пикрила с II и *n*-хлоранилина с *сим*-тринитробензолом КР не обнаружен, что объяснено неупорядоченностью структуры этих КС. Э. Федин

6Б152. **Чисто квадрупольный резонанс молекул $N_2$ в β-хинольных клатратах.** Meyer Horst, Scott Thomas A. Pure quadrupole resonance of $N_2$ in β quinol clathrates. «J. Phys. and Chem. Solids», 1959, **11**, № 4, 215—219 (англ.).—Измерены частоты квадрупольного резонанса (КР) ядер $N^{14}$ в молекулах $N_2$, внедренных в пустоты решетки клатратного соединения $3C_6H_4(OH)_2$. В интервале т-р 1,5—4,2° К частоты КР постоянны и равны 3580,2; 3581,8; 3585,0; 3586,8; 3588,4; 3592,3; 3594,0 *кгц*. Интенсивности различных линий этого 7-компонентного спектра сложным образом менялись в зависимости от конц-ии $N_2$ в клатратных соединениях (КС). После 275-часового выдерживания при 65° две высокочастотные линии почти полностью исчезли, что, вероятно, связано с удалением молекул $N_2$ из КС через вакантные пустоты и дефекты решетки. Исследование зеемановского расщепления всех компонент спектра при 1,5° К показало, что параметр асимметрии $\eta = 0$ и что ось симметрии градиента электрич. поля параллельна кристаллич. оси КС. При наложении на образец гидростатич. давления 1100 *кг/см²* частота КР повышается примерно на 2 *кгц*. При нагревании образца выше 10° К частота КР начинает обычным образом зависеть от т-ры. По этой зависимости найдена частота колебаний молекул $N_2$ в пустотах КС $\nu_0 = 1{,}55 \cdot 10^{12}$ *сек*$^{-1}$. Вычислена частота КР молекулы $N_2$ при условии ее неподвижности в пустотах КС, усредненная по всем 7 компонентам (4,04 *Мгц*). Э. Федин

6Б153. **Диэлектрическая релаксация изоамилового бромида.** Glarum Sivert H. Dielectric relaxation of isoamyl bromide. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 3, 639—

643 (англ.).—Измерена комплексная диэлектрич. проницаемость изоамилового бромида при 1,3 и 9 *кМгц* в интервале т-ры от $-75°$ до $+25°$. График зависимости величины $\varepsilon''/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ от величины $(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ имеет вид слегка искаженной полуокружности одинаковой во всем исследованном интервале т-р. Формально такая зависимость соответствует непрерывному распределению частот релаксации с функцией распределения вида $F(\alpha) = \text{const}(\alpha - \alpha_0)^{-0,7} (\alpha > \alpha_0)$ и $F(\alpha) = 0\ (\alpha < \alpha_0)$. Для объяснения этой зависимости сделано предположение, что она обусловлена кооперативным релаксационным процессом (а не разбросом параметров, характеризующих вращательную релаксацию отдельных молекул). Авторы исходят из модели диффундирующих дефектов; дефект (дырка в решетке), достигая молекулы, вызывает ее реориентацию. Допуская, что дефект имеет мол. размеры, кажущаяся энергия его образования найдена равной $1{,}7_5$ *ккал/моль*. На основе описанной модели получена теоретич. кривая, хорошо совпадающая с экспериментальной.

М. Луферова

**6Б154. О неорганических соединениях окиси азота. XI. Дипольные моменты соединений железа и кобальта $[M(NO)_2X]_2$ ($M = Fe$; $X = SC_2H_5$, $SeC_2H_5$; $M = Co$; $X = Cl, Br$).** Hieber W., Beck W. Über anorganische Verbindungen des Stickoxyds. XI. Dipolmomente von Dinitrosyleisen und -kobaltverbindungen $[Me(NO)_2X]_2$ ($Me = Fe : X = SC_2H_5$, $SeC_2H_5$; $Me = Co : X = Cl$; Br). «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, **305**, № 5—6, 274—278 (нем.; рез. англ.).—Измерены дипольные моменты (в $D$) следующих соединений в бензоле: $[Fe(NO)_2SC_2H_5]_2$ (I) $1{,}88 \pm 0.05$ и в циклогексане $1{,}85 \pm 0{,}07$; $[Fe(NO)_2SeC_2H_5]_2$ (II) $0{,}92 \pm 0{,}2$; $[Co(NO)_2Cl]_2$ (III) $1{,}04 \pm 0{,}1$; $[Co(NO)_2Br]_2$ (IV) $1{,}02 \pm 0{,}1$. Для I и II предложена структура, в которой 2 атома Fe и два атома S образуют ромб, каждый атом Fe с двумя атомами S и двумя нитрозильными группами — тетраэдр, а каждый атом S с двумя атомами Fe и одной $C_2H_5$-группой — пирамиду. Для III и IV следует принять структуру с галогенными мостиком и с тетраэдрич. расположением атомов Co. Сообщение X см. РЖХим, 1960, № 13, 50848.

М. Луферова

**6Б155. Дипольный момент $OF_2$.** Bransford J. W., Kunkle A. C., Jache A. W. The dipole moment of $OF_2$. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, **14**, № 3—4, 159—160 (англ.).—Из эффекта Штарка для двух вращательных переходов дипольный момент ($\mu$) $OF_2$ найден равным $0{,}1759 \pm 0{,}001\ D$. Эта величина составляет 2,1% от $\mu$, рассчитанного для простой ионной модели.

Резюме авторов

**6Б156. Дипольный момент и конформация 2-хлорциклогексанона.** Yaroslavsky Samuel, Bergmann Ernst D. Dipole moment and conformation of 2-chlorocyclohexanone. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 2, 635.—Определены дипольные моменты ($\mu$, в $D$) 2-хлорциклогексанона в бензоле при т-рах 27,4 и 52,0°, составляющие соответственно 3,96 и 3,66. Сравнение с теоретически вычисленными $\mu$ для экваториальной (4,49) и аксиальной (2,91) конформаций показывает, что с ростом т-ры наблюдается сдвиг конформационного равновесия от более устойчивой экваториальной к менее устойчивой аксиальной форме. Процент экваториальной формы падает от 61 до 41% в указанном интервале т-р. Выводы подтверждаются литературными данными по ИК-спектрам поглощения.

Б. Локшин

**6Б157. Спин-спиновая релаксация дифенилпикрилгидразила в параллельных полях.** Verstelle J. C., Drewes G. W. J., Gorter C. J. The spin-spin relaxation of DPPH in parallel fields. «Physica», 1960, **26**, № 7, 520—528 (англ.).—Методом двойного Т-образного моста измерены действительная и мнимая части комплексной магнитной восприимчивости дифенилпикрилгидразила. Найденное время релаксации существенно зависит от статич. поля. Автор полагает, что эта зависимость связана в основном с механизмом спин-спиновой релаксации Кронига (Kronig R., Bouwkamp C. J. «Physica», 1939, 6, 290).

Е. Никитин

**6Б158. Молекулярная поляризуемость. Молярные постоянные Керра моно- и диметокси-, -ацетокси-, и -этоксикарбонилбензолов.** Aroney M., Le Fèvre R. J. W., Chang Shu-Sing. Molecular polarisability: the molar Kerr constants of mono- and di-methoxy-, -acetoxy-, and ethoxycarbonyl-benzenes. «J. Chem. Soc.», 1960, Aug., 3173—3181 (англ.).—Определены дипольные моменты и мол. постоянные Керра для анизола (I), *о*-, *м*- и *n*-диметоксибензолов, этилбензоата (II), *о*-, *м*- и *n*-диэтилбензоатов, фенилацетата (III), *о*- и *n*-фенилендиацетатов и поли-(этилен-*о*-фталата) в р-ре четыреххлористого углерода при 25°. Сравнение эксперим. данных с вычисленными для различных конформаций показывает, что свойства перечисленных соединений можно объяснить только в том случае, если предположить, что заместители не лежат в плоскости бензольного кольца. Для I удовлетворительной является форма, в которой плоскость треугольника $C—O—CH_3$ повернута на 18° относительно плоскости кольца. Для II соответствующий угол близок к 23°, а для III к 90°. В случае дипроизводных заместители могут располагаться как по одну, так и по разные стороны кольца, причем для объяснения эксперим. данных необходимо предположить наличие в р-ре смеси обеих форм.

Б. Локшин

**6Б159. Дисперсия оптического вращения некоторых аминокислот.** Billardon Michel. Dispersion rotatoire optique de quelques acides aminés. «C. r. Acad. sci.», 1960, **251**, № 4, 535—537 (франц.).—С помощью чувствительного спектрополяриметра получены кривые дисперсии (КД) вращательной способности (ВС) водн. р-ров 6 аминокислот в области 2400—6000 А. Для α-аминопропионовой к-ты D (—) (pH 1) обнаружен минимум ВС при 2380 А. Для фениламинопропионовой к-ты L (—) (pH 1,1) КД указывает на наличие положительного эффекта Коттона в области 2700 А и изменение знака эффекта при 3400 А. Оксифениламинопропионовая к-та L (—) обнаруживает сильное поглощение вблизи 2950 А и положительный эффект Коттона при 2880 А. Для аспарагиновой к-ты L (+) наблюдаются два близко расположенных минимума ВС вблизи 2380 А. Изолейцин и орнитин имеют идентичные КД с экстремальным значением ВС при 2380 А. Характер КД сопоставляется с наличием функциональных групп и объясняется наложением эффектов Коттона разных знаков.

М. Кусаков

**6Б160. Среднеквадратичная длина молекулы алкана с заторможенным вращением.** Smith Richard P. Mean square length of a hindered alkane chain. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 3, 876—878 (англ.).—Выведена следующая ф-ла среднеквадратичной длины $< L^2 >$ цепи с $n$ звеньями длины $l_0$ и с постоянным углом $\theta$ между звеньями $< L^2 > = [nl_0^2/(1-\cos\theta)(1+\alpha)]\{(1+\cos\theta)\times(1-\alpha) + [4\alpha - 2(1-\alpha^2)\cos\theta + G]/n(1-\cos\theta)(1+\alpha)\}$. Обозначения: $\alpha = {}^1/_2 - {}^3/_2[1 + 2\exp(-E/RT)]$; $G = (\alpha - r_1)^2[1 + A(1-\alpha)/\sigma \times (1+\alpha)]r_1^{n-1} + (\alpha - r_2)^2[1 - A(1-\alpha)/\sigma(1+\alpha)]r_2^{n-1}$; $r_1 = (A+\sigma)/2$; $r_2 = (A-\sigma)/2$; $\sigma = (A^2 - 4\alpha)^{1/2}$; $A = (1+\alpha)\cos\theta$. Принималось, что три последующие звена цепи могут образовывать только *транс*- или *гош*-конфигурации; *транс*-конфигурация на $E$ стабильнее *гош*-конфигурации. В случае достаточно большого $n$ и тетраэдрич. угла между звеньями цепи получается ф-ла Тобольского (РЖХим, 1960, № 10, 41341).

В. Мастрюков

**6Б161. Поворотная изомерия и колебательные спектры дибутилхлорида олова.** Tobin Marvin. Rotational isomerism and the vibrational spectra of dibutyl tin dichloride. «J. Molec. Spectrosc.», 1960, **5**, № 1, 65—71

(англ.).—Получены ИК-спектры и спектры комб. расс. $(C_4H_9)_2SnCl_2$ (I) в расплаве и в кристаллич. состоянии и проведено частичное отнесение частот. В области выше 800 *см*$^{-1}$ спектры I сходны со спектрами *н*-бутана и бромистого бутила. Идентифицирован ряд частот колебаний скелета $C_2SnCl_2$ в низкочастотной области и обнаружено значительное взаимодействие колебаний скелета и бутильных радикалов. По изменениям спектров при переходе от жидкого к кристаллич. состоянию установлен факт наличия нескольких поворотных изомеров в расплаве I. Строение поворотных изомеров не определено. Ю. Пентин

6Б162. **Поворотная изомерия относительно углерод-углеродной связи 2—3 в 1-алкенах.** Harrah L. A., Mayo D. W. Rotational isomerism involving the 2—3 carbon-carbon bond of the 1-alkenes. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 298—299 (англ.).—С целью изучения поворотной изомерии в 1-алкенах исследованы ИК-спектры всех 1-алкенов от пропена до 1-гексадецена включительно. Все 1-алкены, кроме пропена, имеют 2 полосы средней интенсивности при 632—636 и 551—552 *см*$^{-1}$, а пропен — одну интенсивную полосу при 578 *см*$^{-1}$. Сравнение зависимости интенсивности полос ~630 и ~550 *см*$^{-1}$ от длины цепи с аналогичной зависимостью для полосы 730 *см*$^{-1}$ метиленовой группы показывает, что первые полосы относятся к колебаниям конечной группы. Так как другие колебания конечной группы не могут дать полос в этой области спектра, наличие двух полос указывает на существование 2 поворотных изомеров (ПИ). Это подтверждается исчезновением полосы ~550 *см*$^{-1}$ и ростом интенсивности полосы ~630 *см*$^{-1}$ при кристаллизации 1-алкенов. При быстром охлаждении 1-алкенов может наступать не кристаллизация, а стеклование, когда обе полосы сохраняются. Интенсивность обеих полос поглощения слегка увеличивается при охлаждении, но отношение интенсивностей остается постоянным, что указывает на близкую к нулю разность энергий между ПИ. Полосы ~630 и ~550 *см*$^{-1}$ предварительно отнесены к этиленовым крутильным колебаниям двух ПИ, отличающихся поворотом винильной группы вокруг углерод-углеродной связи 2—3. Исследование моделей показывает, что этим ПИ соответствуют углы поворота ±30° и ±90° по отношению к *транс*-конфигурации, причем изомер ±90° сохраняется при кристаллизации. О. Птицын

6Б163. **Второй минимум потенциальной кривой для систем с водородными связями.** Barrow Gordon M. The second potential minimum in hydrogen-bonded systems. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 7, 799—806 (англ.).—Систематизированы и обсуждены спектроскопич. доказательства существования второго минимума на кривой потенциальной энергии в системах с водородными связями. Автор считает, что наиболее удобной характеристикой протонодонорной и протоноакцепторной способности, которая может быть связана с формой потенциальной кривой, являются константы диссоциации $K_a$ в водн. р-рах. На основании литературных данных автором построена диаграмма, позволяющая определить относительное расположение минимумов на потенциальной кривой. В частности, при $pK_a$ (основание) — $pK_a$ (к-та) = 3 оба минимума на потенциальной кривой лежат приблизительно на одинаковом уровне. Косвенные сведения о форме потенциальной кривой могут быть получены из величин длинноволновых сдвигов в электронных спектрах, связанных с ионным характером связей. В. Мастрюков

6Б164. **Колебательные переходы и межмолекулярный потенциал.** Amme Robert C., Legvold Sam. Vibrational transitions and the intermolecular potential. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 91—95 (англ.).—Методом дисперсии ультразвука определено время колебательной релаксации $CHClF_2$ (I) при 300° К в смесях I с Ar и с He. Среднее число столкновений *Z*, эффективных в дезактивации первого колебательного кванта I, равно 675 и 75 соответственно. Обработка эксперим. данных в соответствии с теорией колебательной релаксации Шварца — Герцфельда показывает, что время релаксации определяется не только массой партнера по столкновению (He или Ar), но существенно зависит от потенциала межмолекулярного взаимодействия. Если учесть небольшое различие в потенциалах взаимодействия I с He и Ar и использовать обычный метод усреднения потенциалов для получения потенциала He, Ar — I, то наблюдаемое различие во временах релаксации можно получить в модели потенциала 28 : 7 (типа потенциала Леннард-Джонса): $V = 4\varepsilon[(r_0/r)^{28} - (r_0/r)^7]$. Характеристич. длина короткодействующих сил *s* получается для этой модели примерно равной $r_0/34$, вместо $r_0/17{,}5$, вычисленной ранее в рамках потенциала Леннард-Джонса (12 : 6). Для галогенозамещ. метанов это дает $s \approx 0{,}1—0{,}16$ А, что удовлетворительно согласуется с экспериментом. Е. Никитин

6Б165. **Колебательные спектры кристаллизационной воды в монокристаллах $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в области основного тона валентных колебаний O — H.** Андреев С. Н., Щукарев С. А., Баличева Т. Г. «Ж. структурн. химии», 1960, 1, № 2, 183—188.—В области 2500—3700 *см*$^{-1}$ изучены ИК-спектры поглощения пластинок, вырезанных из монокристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (I), $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (II), $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (III). На основе структурных данных о расстояниях $H_2O \cdots OSO_3^{2-}$ можно ожидать более прочной водородной связи (ВС) в I, чем в II и III. Спектроскопически получен противоположный результат, который заставляет предположить, что энергия ВС зависит не только от расстояния от молекулы воды до аниона, но и от хим. природы катиона. Этот вывод согласуется с теорией Н. Д. Соколова (Докл. АН СССР, 1952, 82, 369): донорно-акцепторная связь катиона с координированными молекулами $H_2O$ может изменить остаточный заряд атомов водорода. В. Мастрюков

6Б166. **К вопросу о проявлении короткой водородной связи в спектрах кристаллов.** Стеханов А. И., Клочихин А. А. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1960, № 16, 145—148 (рез. англ.).—Исследованы спектры комб. расс. кристаллов $(NH_4)H_2PO_4$, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ и $NH_4Cl$ в области 2000—3000 *см*$^{-1}$. Обычно полосы в спектрах кристаллов дигидрофосфатов (а также дигидроарсенатов) в изучаемой области приписываются короткой водородной связи. Авторы считают, что правильнее их отождествить с составными частотами иона $H_2PO_4^-$ (соответственно $H_2AsO_4^-$). Вычисленные в этом предположении частоты солей $KH_2PO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, $KH_2AsO_4$ хорошо согласуются с эксперим. данными. Утверждается, что наличие короткой водородной связи вообще не обнаруживается в колебательных спектрах кристаллов. В. Мастрюков

6Б167. **Связь между длиной коротких водородных связей, потенциальной кривой и частотой валентного колебания гидроксила.** Blinc R., Hadži D., Novak A. The relation between the bridge length of short hydrogen bonds, the potential curve, and the hydroxyl stretching frequency. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 5, 567—571 (англ.).—На основании анализа эксперим. данных о длинах *R* коротких водородных связей (ВС) ($2{,}41 \leqslant R \leqslant 2{,}61$ А) в различных в-вах и о типах потенциальных кривых для протона в ВС, установленных спектроскопически или методом магнитного резонанса, показано, что нет определенной корреляции между *R* и двумя качеств. типами потенциала (одна или две потенциальные ямы для протона). Имеется, однако, связь между средними частотами ν вал. кол. гидроксила для 4 групп в-в и длиной мостика *R*. Эти четыре группы, дающие четыре точки кривой $\nu = \nu(R)$, соответствуют в-вам с симметричной ямой с одним минимумом, симметричной потенциальной кривой с двойным миниму-

мом и малым барьером, симметричному потенциалу с двойным минимумом и большим барьером и асимметричному потенциалу с одним минимумом. Е. Никитин

**6Б168. Определение энергии водородных связей в парах уксусной и *н*-масляной кислот методом инфракрасной спектроскопии.** Pross A. W., Zeggeren F. van. Hydrogenbond energies of acetic and *n*-butyric acids in the vapour phase by infra-red spectroscopy. «Spectrochim. acta», 1960, **16**, № 5, 563—569 (англ.).—Спектроскопически определены теплоты димеризации $\Delta H$ уксусной (I) и *н*-масляной к-т (II) в газовой фазе (давл. 1—3 *мм* рт. ст., т-ра 300—350° К). Измерения, проведенные по полосам $\nu$(OH) и $\nu$(C=O), находятся в хорошем согласии. Энергии водородных связей $E = \Delta H/2$, усредненные по обоим измерениям, для I и II равны соответственно 8,5 ± 0,4 и 8,6 ± 0,4 *ккал/моль*.
В. Мастрюков

**6Б169. Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь в анилинах.** Farmer V. C., Thomson R. H. Inter- and intra-molecular hydrogen bonding in anilines. «Spectrochim. acta», 1960, **16**, № 5, 559—562 (англ.).—Исследованы ИК-спектры пиридиновых р-ров некоторых производных анилина в области основного тона вал кол. NH. В подтверждение более ранних данных (РЖХим, 1960, № 11, 41665) по диазоаминобензолам найдено, что внутримолекулярная водородная связь (ВС) с *о*-карбэтоксигруппой сильнее, чем с *о*-нитрогруппой. Указывается, что первичные амины — анилин и *о*-нитроанилин — не образуют комплексов типа $APy_2$ (A — амин, Py — пиридин) с двумя ВС одновременно. Имеющиеся в их спектрах две полосы, смещенные в сторону низших частот относительно полосы свободной группы NH, приписаны резонансу Ферми между частотой вал. кол. группы NH, участвующей в связи с пиридином, и обертоном ее деф. колебаний. Авторы предполагают, что таким же образом следует объяснить ИК-спектры многих других первичных ароматич. аминов. В. Мастрюков

**6Б170. Исследование водородной связи в растворах.** Katiyar S. S., Agrawal H. P. «Виджнана паришад анусадхан патрика, Vijnana parishad anusandhan patrika, Res. J. Hindi Sci. Acad.», 1959, **2**, № 1, 55—60 (хинди; рез. англ.).—Обширный материал по изучению р-ров (и смесей) убедительно свидетельствует об уменьшении парахора смеси при условии, если разница в значениях поверхностного натяжения компонентов превышает 7 *дн/см*. Понижение парахора может быть обусловлено как образованием водородной связи (ВС) р-ритель — растворенное в-во, так и мол. ассоциацией неполярной жидкости в р-рителе. Это ограничивает применимость метода парахора для определения ВС.
Из резюме авторов

**6Б171. Конформационные переходы в полипептидах. II. Критический предел для образования внутримолекулярной водородной связи.** Goodman Murray, Schmitt Edward E., Yphantis David. Conformational aspects of synthetic polypeptides. II. Critical range for intramolecular hydrogen bonding. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 13, 3483—3484 (англ.).—Изучена оптич. активность олигомерных соединений, полученных из $\gamma$-метил-L-глутаминовой к-ты: три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, нона-, ундекапептидов и нескольких полипептидов с разным мол. весом в р-рах диметилформамида и *м*-крезола (в которых не имеет место ассоциация) при 25°. Для пептидов, содержащих от 3 до 7 мономерных звеньев, величина вращения остается практически постоянной, а для более длинных цепей начинает расти и меняет знак с отрицательного на положительный. По мнению авторов, это объясняется превращением линейных молекул полипептида в спиральные за счет образования внутримолекулярных водородных связей с участием карбонильной и аминной групп. Предел, при котором начинает образовываться спиральная структура, зависит от природы пептида, р-рителя и т-ры. В данном случае он лежит между гепта- и нона-пептидами. В дихлоруксусной к-те молекулы полипептидов не образуют спиралей. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 13, 50905. Б. Локшин

---

**См. также:** Структура молекул: органич. 6Б206, 6Б208, 6С130. Комплексные соединения 6В26, 6В36, 6В37. Спектры 6Б241, 6Б252, 6Б254, 6Б287, 6С139. Дипольные моменты и диэлектрич. свойства 6Б377, 6Б592, 6Ж3, 6Ж4. Магнитные свойства 6Б239, 6Б241, 6Б243—6Б259, 6Б272, 6Б282, 6Б284, 6Б290, 6Б291, 6Б334, 6Б395. Реакционная способность 6Ж10. Межмолекулярное взаимодействие и водородная связь 6Б253, 6Б455, 6С149. Приборы для исследования строения молекул 6Е1—6Е5, 6Е13. Квантовая химия 6Б261

## КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Д. К. Белащенко, Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер, А. Н. Штейнберг*

**6Б172. Пути развития химии твердого тела.** Nowotny H. Entwicklungsrichtungen in der Festkörperchemie. «Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl.», 1959, 96, № 1—15, 265—284 (нем.)

**6Б173. Нейтронографическое исследование структур.** Lutz Gernot. Strukturforschung mit Hilfe der Neutronenbeugung. «Kerntechnik», 1960, **2**, № 9, 271—275 (нем.).—Краткий обзор.

**6Б174. Структурное исследование с помощью дифракции нейтронов.** Balke Siegfried, Lutz Gernot. Strukturforschung mit Hilfe von Neutronenbeugung. «Chem.-Ingr-Techn.», 1960, **32**, № 10, 651—658 (нем.; рез. англ., франц.)

**6Б175. Структура нормальных парафинов и их твердых растворов.** Мнюх Ю. В. «Ж. структурн. химии», 1960, **1**, № 3, 370—388.—Обзор кристаллич. структур и фазового поведения нормальных парафинов и их твердых р-ров, являющихся удобной моделью для изучения строения высокополимеров. Эксперим. результаты рассмотрены на основе теории плотной упаковки цепочечных молекул. Библ. 62 назв.
Резюме автора

**6Б176. Кристаллохимия амфиболов.** Whittaker E. J. W. The crystal chemistry of the amphiboles. «Acta crystallogr.», 1960, **13**, № 4, 291—298 (англ.).—Отмечается, что структура амфиболов $X_{2-3}Y_5Z_8O_{22}(OH, F)_2$, где X — одно-двухвалентный катион радиуса 0,75 (Mg) — 1.33 (K), Y — двух-трехвалентный катион радиуса 0,57 (Al) — 0,91 (Mn), Z — преимущественно Si, замещаемый до 25% трехвалетными ионами радиуса до 0,67 A (Fe), построена из бесконечных цепочек анионов состава $Si_4O_{11}$, соединенных между собой катионами (главным образом X). Поскольку характер цепочек неизменен, свойства амфиболов, по мнению автора, определяются размерами катионов. С этой точки зрения объясняются следующие данные: возможность замещения одних катионов другими, наличие непрерывных областей изоморфного замещения в одних случаях и ограниченных — в других, существование монокл. и ромбич. амфиболов, зависимость параметров ячейки от ионного радиуса. Дана графич. иллюстрация обсуждаемых вопросов. Э. Арутюнян

**6Б177. О единстве строения структурных типов.** Смирнова Н. Л. «Ж. структурн. химии», 1960, 1, № 3, 342—345.—Ряд структурных типов рассмотрен как результат размещения атомов в тетраэдрич. пустотах структурного типа $\beta$-W. Резюме автора

**6Б178. Возможные изменения симметрии $O_h^7$ при фазовом переходе второго рода.** Ковалев О. В. «Физ. твердого тела», 1960, **2**, № 6, 1220—1221 — Мето-

дами теории представлений найдены возможные пространственные группы симметрии кристалла, обладавшего до перехода симметрией $O_h^7$ (решетка Бравэ $\Gamma_c^f$). Для каждой группы указан тип решетки Бравэ, относительное изменение объема элементарной ячейки и новые основные векторы. Переходы $O_h^7 \to D_{2h}^{28}$, $1\Gamma_m^b$ и $O_h^7 \to 1\Gamma_{rh}$ (число перед символом типа решетки означает относительное изменение объема ячейки) обнаружены при низких т-рах в магнетите (РЖХим, 1953, № 2, 1392). Переходы $O_h^7 \to D_{2h}^{28}$, $1\Gamma_m^b$ и $O_h^7 \to D_{3d}^5$, $1\Gamma_{rh}$ связаны с одним неприводимым представлением группы $O_h^7$; это означает, что на диаграмме $(p, T)$ состояния с симметрией $O_h^7$ и с симметрией $D_{2h}^{28}$ или $D_{3d}^5$ находятся по разные стороны от линии фазовых переходов второго рода. А. Левин

**6Б179. Точность измерения интенсивности, необходимая при структурном анализе монокристаллов.** Cruickshank D. W. J. The required precision of intensity measurements for single-crystal analysis. «Acta crystallogr.», 1960, **13**, № 10, 774—777 (англ.).—Выведена упрощенная ф-ла для вероятной погрешности в координатах атомов: $\sigma(x) \cong RN^{1/2} / \bar{s}\text{(макс.)}\,(8p)^{1/2}$, где $R$ — коэф. сходимости, $\bar{s}$ (макс.) — среднеквадратичный радиус области обратного пространства для наблюдаемых отражений, $p$ — разность между числом независимых отражений и кол-вом параметров структуры, $N \equiv \Sigma_i f_i^2 / f^2$. Для уверенного суждения о расстояниях с точностью до 0,01 A их вероятная погрешность не должна превышать 0,003 A (для координат 0,0015 A). Это требует снижения т-ры $< 100°$ K, понижения $R$ до 0,036 в структурах с одинаковыми атомами и до 0,01 в структурах типа комплексных соединений платины, если $s$ (макс) = 1,30—1,35 $A^{-1}$ (λCu). Вероятная погрешность в амплитудах тепловых колебаний определяется ф-лой $\sigma(U) \cong RN^{1/2} / \bar{s}^2\text{(макс.)}\,(320p)^{1/2}$. Для антрацена это дает 0,001 $A^2$, тогда как $\bar{U} = 0{,}04\,\tilde{A}^2$. Такое различие недостаточно для изучения зависимости колебаний от т-ры. Использование структурных данных для оценки числа электронов на заданной орбите или отделения валентных электронов требует трехмерных данных с $s$(макс.) = 1,8 $A^{-1}$ в экспериментально определенной абс. шкале и при отсутствии систематич, погрешности в $|F|$ с изменением $\bar{s}$. М. Порай-Кошиц

**6Б180. Метод наименьших квадратов и выбор начала координат в полярных пространственных группах.** Templeton David H. Least squares and choice of origin in polar space groups. «Z. Kristallogr.», 1960, **113**, 234—240 (англ.; рез. нем.).—Отмечается, что при определении структуры кристаллов методом наименьших квадратов необходимо учитывать симметрию (для математич. формы структурного фактора). В 162 неполярных пространственных группах вид структурного фактора определяется выбором начала координат относительно элементов симметрии. Однако в 68 полярных группах смещение начала вдоль полярного направления не меняет вида структурного фактора. Табулировано число полярных направлений для каждой пространственной группы. Даны ковариантные преобразования координат и связанные с ними упрощения матрицы наименьших квадратов при выборе начала координат в одном из $n$ одинаковых атомов, в центре тяжести группы $n$ одинаковых атомов и в тяжелом атоме (для случая неравных атомов). В. Илюхин

**6Б181. Спектрография флуоресцентных рентгеновских лучей.** Caticha Ellis S. Espectrografía de rayos X fluorescentes. «Bol. Fac. ingr. y agrimens. Montevideo», 1959, **7**, № 3, 43—96 (исп.)

**6Б182. Измерение на дифрактометре линий рентгенограмм порошка в области небольших углов отражения.** Wolff P. M. de. Diffractometer measurement of low-order powder reflexions. «Acta crystallogr.», 1960, **13**, № 10, 835—837 (англ.).—Отмечается, что дифрактометр, работающий на прохождение, с фокусирующим монохроматором между образцом и счетчиком по сравнению с обычным (отражающим) дифрактометром имеет геометрию, более пригодную для измерения линий в области небольших углов (2θ 0—45°), поскольку это касается смещения и расширения линий по разным причинам. Кроме того, он позволяет полностью исключить ошибку из-за смещения образца путем измерения профиля линии при 2 положениях образца, отличающихся на 180°. Эксперим. результаты показывают, что поправка на этот эффект может быть сделана с точностью до 0.001° для обычного коммерческого оборудования. Предлагается производить быстрые прецизионные измерения в области небольших углов с применением в качестве базовой точки измерения точки на профиле линии ( напр., точки на крутом наружном склоне на половине высоты максимума) вместо центра тяжести. Указывается, что этот метод с применением эталонного образца должен дать надежные результаты, причем особое внимание должно быть уделено исключению влияния толщины образца. Л. Бутман

**6Б183. О применении метода моментов к анализу рентгеновских дифракционных линий.** Fingerland A. Method of moments in analysis of g-ray diffraction lines. «Чехосл. физ. ж.», 1960, **B10**. № 3, 233—239 (англ.; рез. русск.).—Отмечается, что определить поправку на искажение дифракционных линий прибором и разделить компоненты дублета — это две проблемы, решить которые часто позволяет измерение распределения интенсивности рентгеновских линий. Предлагаемый метод моментов дает те же сведения о линии, что и метод фурье-анализа. На основе соотношения между моментами функций $f$, $g$, $h$ $\left(h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)\,g(x-y)\,dy\right)$ можно найти любой момент неизвестной функции $f$ по моментам функций $g$ и $h$. Метод моментов дает общее решение первой проблемы; в частном случае, при некоторых предположениях (одинаковый профиль компонентов и др.) и известных моментах общего профиля линии, получается ф-ла для расчета моментов составляющих дублета. При анализе дифракционных линий обычным характеристикам (положению, ширине и индексу антисимметрии линии) в методе моментов соответствуют статистич. характеристики: «центр тяжести» σ и искажение симметрии, которые более точно устанавливают связь формы линии с физ. свойствами. В. Илюхин

**6Б184. Измерение интенсивностей рентгеновских рефлексов на обратимых пленках.** Macintyre Walter M., Thomson George. Measurement of X-ray intensities from reversed films. «Z. Kristallogr.», 1960, **113**, 466—474 (англ.; рез. нем.).—Описан метод измерения интенсивностей на обратимой пленке (Ilford Fast Blue-Sensitive X-ray Film), которую авторы выбрали в результате эксперим. исследования многих пленок. Дана краткая характеристика химикатов, способ приготовления р-ров и указано время протекания каждой стадии обработки пленки. Интенсивности на позитивной пленке измерялись непосредственно фотометром; точность измерения интенсивностей оказалась такой же, как и при работе с негативной рентгеновской пленкой. Из сравнения с данными, полученными для антрацена в ионизационной камере (Robertson G. M., «Proc. Roy. Soc.», 1933, A140, 79), значение фактора сходимости $\sum \left| |F_0^1| - |F_0| \right| / \sum |F_0|$ от 7,7% до 8,6% (для разных типов пленки), где $F_0'$ — структурный фактор, полученный из обратимой пленки, а $F_0$ — структурный фактор по данным Робертсона. Главным преимуществом измерения интенсивности по обратимым пленкам авторы считают высокую скорость оценки интенсивности:

120 рефлексов проиндицированы и оценены (с помощью фотометра) за 3 часа, в то время как на негативной пленке аналогичный процесс занял 35 часов.

В. Илюхин

**6Б185. Динамическая теория дифракции сферических рентгеновских волн.** Kato N. Dynamical X-ray diffraction theory of spherical waves. «Z. Naturforsch.», 1960, **15a**, № 4, 369—370 (англ.).—Показано, что в случае рентгеновских лучей имеет место дифракция сферических, но не плоских (как обычно предполагалось в теории дифракции рентгеновских лучей) волн, так как выполняется условие $\Delta\theta \lesssim \Omega_0$, где $\Delta\theta$ — угловая ширина отражения от монокристалла (в предположении плоской волны), $\Omega_0$ — угол в R-пространстве (для сферич. волны с волновым числом $K$ угол $\Omega_0$ не может быть меньше чем $(KL)^{-1/2}$ на расстоянии $L$ от источника). Обычно для рентгеновских волн: $\Delta\theta \approx 10^{-5}$, $K \approx 2\pi\cdot 10^{8}$ *см*$^{-1}$, $L \approx 10$ *см* и $\Delta\theta \lesssim \Omega_0$. Выражая сферич. волну как суперпозицию плоских волн, автор дает ф-лы для проходящей и отраженной волн. Указывается, что новая теория объясняет ряд явлений, которые не смогла объяснить теория плоских волн.

В. Илюхин

**6Б186. Когерентное рассеяние рентгеновских лучей в направлении первичного пучка** Hyvärinen L. P. The coherent scattering of X-rays in the direction of the primary beam. «Suomalais. tiedeakat. toimituks»., 1960, Sar. AVI, № 45, 10 pp. (англ.).—Рассматривается рассеяние рентгеновских лучей на однородных поликристаллич. (с малой величиной зерна) и аморфных в-вах. Использование классич. амплитуды рассеяния для свободного электрона (ф-ла Томсона) и построения Френеля позволяют получить приемлемые результаты. Показано, что первичный и рассеянный лучи сохраняют соотношение фаз; многократное рассеяние учитывается путем введения спец. фактора; дается добавочный член в ф-ле зависимости отношения интенсивности первичного и проходящего лучей от толщины слоя кристалла. Второй подход основан на предположении о случайном распределении электронов в в-ве и представлении в-в прозрачными для первичного пучка рентгеновских лучей и полупрозрачными для рассеянного пучка рентгеновских лучей. На основе распределения Пуассона получены ф-лы для коэф. поглощения и интенсивности рентгеновских лучей. Последние результаты не применимы к идеальным кристаллам с аномальным поглощением; в случае же поликристаллич. образцов, где зерна очень малы по сравнению с размерами зон Френеля, «случайность» хорошо выполняется и аномальных эффектов не наблюдается.

В. Илюхин

**6Б187. Методика регистрации рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами в случае, когда интенсивность рассеяния образца быстро меняется со временем.** Teare P. W. Method of recording low-angle X-ray scattering when intensity scattered by specimen changes rapidly with time. «Brit. J. Appl. Phys.», 1960, **11**, № 7, 287—289 (англ.).—Предложен метод измерения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами при изучении быстро протекающих процессов, когда применение обычной методики, требующей для построения кривой рассеяния длительных измерений, исключается. Сущность метода показана на примере исследования процесса старения сплава Al + + 15% Zn. Образец после термич. обработки и закаливания помещается в камеру; определяется интенсивность рассеяния под углом $\varphi_1$. Время отсчета 30 сек. Второе измерение проводится при повороте счетчика на угол $\varphi_2$. Затем вновь повторяется установка счетчика в положении $\varphi_1$ и $\varphi_2$ и так до тех пор, пока интенсивность, соответствующая каждому положению, не стабилизируется (в сплаве Al + 15% Zn стабилизация наступает через 15 мин.). Та же операция (термообработка и закаливание образца) повторяется для определения интенсивности рассеяния под углами $\varphi_2$ и $\varphi_3$, $\varphi_3$ и $\varphi_4$, $\varphi_4$ и $\varphi_1$ (в данном случае для построения кривой находились 4 точки). Таким образом, может быть построена кривая рассеяния для каждого момента времени. Обсуждается целесообразность применения пропорциональных счетчиков.

Г. Плавник

**6Б188. Итоги выполнения плана прецизионных измерений параметров решетки Международного союза кристаллографов.** Parrish William. Results of the I. U. Cr. precision lattice-parameter project. «Acta crystallogr.», 1960, **13**, № 10, 838—850 (англ.).—Приводятся параметры алмаза (в Å), Si и W, усредненные по результатам прецизионной съемки одинаковых образцов в 16 лабораториях 9 стран в порядке выполнения плана Международного союза кристаллографов для получения эталонных параметров: алмаз 3,56703 ± 0,00010, Si 5,43054 ± 0,00017, W 3,16522 ± 0,00009. Параметры приведены для т-ры 25° и исправлены на преломление. Расхождение результатов $\leqslant$ 0,01%. Отмечается что такая точность превышает обычно получаемую.

Л. Бутман

**6Б189. Прецизионное определение параметра решетки.** Bond W. L. Precision lattice constant determination. «Acta crystallogr.», 1960, **13**, № 10, 814—818 (англ.).—Представлен метод определения параметра решетки монокристалла путем измерения угла между двумя отражающими положениями, в котором исключаются ошибки, связанные с эксцентриситетом и поглощением кристалла, и вычисляются поправки на расходимость первичного пучка, преломление, поляризацию и дисперсию. Теоретически рассмотрены и указаны необходимые эксперим. условия для достижения высокой точности. Прибор измеряет угол между двумя положениями кристалла с точностью до нескольких дуговых секунд. При наличии почти идеального кристалла параметры решетки могут быть измерены с точностью до нескольких миллионных долей. Л. Бутман

**6Б190. Некоторые источники ошибок в прецизионных определениях параметров решетки.** Straumanis M. T. Some sources of error in precision determination of lattice parameters. «Acta crystallogr.», 1960, **13**, № 10, 818—821 (англ.).—Указывается, что для достижения высокой точности ($\sim 5\cdot 10^{-6}$) при измерении параметров решетки кристаллов необходимо использовать очень тонкие (диам. 0,12—0,17 *мм*) полупрозрачные образцы, в которых можно пренебречь абсорбционным смещением линий на рентгенограмме. В области больших значений $\theta$ для таких образцов экстраполяционные кривые становятся почти горизонтальными. Измерение углов $4\theta$ или $4\Phi$, а не $2\theta$ исключает влияние смещения линий за счет неоднородности в распределении интенсивности в первичном пучке. Кроме того, камеры для прецизионной съемки должны позволять постоянную проверку совпадения оси образца с осью камеры. Для исключения возникновения напряжений или деформаций в зернах образцов необходимо при их приготовлении пользоваться невысыхающим клеем. Чтобы исключить неравномерность усадки пленки в процессе ее обработки отверстия в ней следует просверливать, а не пробивать.

Е. Васильев

**6Б191. Метод отношений для абсолютных измерений параметров решетки при помощи цилиндрических камер.** Černohorský Martin. The ratio method for absolute measurements of lattice parameters with cylindrical cameras. «Acta crystallogr.», 1960, **13**, № 10, 823—826 (англ.).—Описан метод априорного определения точности вычислений параметров по методу отношений для плоских и цилиндрич. камер с помощью функции точности, которая может быть вычислена и табулирована заранее. Это позволяет быстро подбирать пары и четверки дифракционных линий для определения параметров куб., гексагон. и тетрагон. решеток с максим. точностью. Метод применен для определения параметров Ru и Rh: Ru (21,8°) *a* 2,7058 ± 0,0001 *A*, *c/a*

0,63204 ± 0,00002, Rh (21,5°) *a* 3,80364 ± 0,00011 A. Такая точность достигнута при простой методике без всякой экстраполяции или внесения поправок в измеренные величины. Л. Бутман

6Б192. **Фотографический способ быстрого относительного измерения параметров решетки.** Wilkens Manfred. Eine Filmmethode zur raschen Relativmessung von Gitterkonstanten. «Z. Metallkunde», 1960, **51**, № 9, 536—540 (нем.; рез. англ.).—Описывается камера для съемки рентгенограмм под большими углами, которая позволяет точное определение параметра решетки различных куб. в-в с подобными параметрами решетки. Точность $\Delta a/a$ этого метода $\sim 10^{-5}$. Е. В.

6Б193. **Определение размеров элементарной ячейки глинистых минералов по рентгенограммам порошка (дебаеграммам).** Елисеев Э. Н. «Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те», 1959, № 13, 246—256 (рез. англ.).—Предлагается определять углы β(α) глинистых минералов из квадратичной ф-лы с использованием заимствуемых из литературы индексов отражений рентгенограмм порошка. Различие электронографич. и рентгенографич. данных по размерам ячеек глинистых минералов объяснено нарушением структуры при электронографич. съемке образцов. Б. Звягин

6Б194. **Атомное строение некоторых соединений висмута и сурьмы.** Журавлев Н. Н., Жданов Г. С., Кузьмин Р. Н. «Кристаллография», 1960, **5**, № 4, 553—562 (рез. англ.).—С целью установления корреляции между структурой и полу- и сверхпроводниковыми свойствами проведено рентгенографич. исследование и изучены диаграммы состояния ряда соединений Bi и Sb со щел., щел.-зем. и переходными металлами VIII группы. Приведены данные о числе фаз и их структуре для систем Bi — Rb, Cs, K, Sr, Ba, Rh, Pd, Pt, Sb — Rb, Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os. Проведен анализ кристаллохим. данных для сверхпроводящих соединений Bi; охарактеризованы структурные типы, изучена зависимость т-ры перехода от величины кратчайших расстояний Bi — Bi. А. Левин

6Б195. **Рентгенографическое определение дефектов решетки на порошках карбонила железа.** Kochendörfer Albert, Trimborn Friedrich. Rontgenographische Ermittlung von Gitterstörungen an Karbonyleisenpulvern. «Arch. Eisenhüttenwesen», 1960, **31**, № 8, 97—502 (нем.).—Определение размеров частиц и дефектов решетки производилось по профилю линий рентгенограмм порошка. Профиль линий определялся путем измерения интенсивности отраженных лучей по точкам на дифрактометре со сцинтилляционным счетчиком. Измерения производились на излучении Mo-$K_\alpha$ с 3 образцами карбонила железа: 1) с размером частиц 0,8—2 μ, 2) с размером частиц 2—7 μ, 3) с размером частиц 2—7 μ, но отожженным при 500° в течение 24 час. в вакууме для ликвидации дефектов. По полуширине линий и разложению их в ряд Фурье определялись средние размеры частиц, распределение их по размерам и средний размер дефектов. Л. Бутман

6Б196. **Рентгенографическое изучение превращений окислов серебра.** Vlach J., Stehlík B. Röntgenometrische Studie der Umwandlulngen der Oxyde des Silbers. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 3, 676—681 (нем.; рез. русск.).—Ранее (РЖХим, 1960, № 4, 12362; № 5, 16670) было показано, что как $Ag_2O_3$, так и $Ag_2O_2$ всегда содержат определенное кол-во $Ag_2O$ и окисел серебра с параметром куб. решетки, равным 4,55 A. На основании рентгенографич. исследования разложения $Ag_2O_3$, восстановления и разложении $Ag_2O$, окисления $Ag_2O$ и $Ag^+$, дисмутации $Ag^{2+}$, а также с помощью геометрич. анализа авторы установили, что состав этого окисла $Ag_4O_3$. V. Růžička

6Б197. **Экспериментальные структурные амплитуды тригонального нитрата натрия и атомные факторы его ионов натрия.** Inkinen Osmo. Die experimentellen Strukturamplituden des trigonalen Natriumnitrats und die Atomformamplituden seiner Natriumionen. «Suomalais. tiedeakat. toimituks.», 1960, Sar. AVI, № 55, 45 S., ill. (нем.).—Проведено прецизионное определение интенсивностей дифракционных линий (метод порошка, дифрактометр типа Брегга — Брентано, регистрация с использованием фотоумножителя, λCu-$K_\alpha$) для $NaNO_3$ при 25° в интервале $\sin\theta/\lambda$ 0,0—0,62. Точность рассчитанных по сильным и средним интенсивностям структурных амплитуд, по оценке автора, достигает 0,6—1,0%. Для координат атома O и межатомных расстояний N — O в $NO_3$-группах получены соответственно значения 0,242 и 1,224 A. Методом разностных рядов для отражений типов (*hhh*), (*h*00), (*hh*0) и ($h\bar{h}0$) получены значения атомных факторов ионов Na. Установлено, что тепловое движение ионов Na носит анизотропный характер с наибольшей осью тепловых колебаний в направлении оси 3 и наименьшей — в перпендикулярной плоскости. Для анизотропного температурного фактора получено выражение $\exp[-(1{,}35\cos^2\varepsilon + 1{,}27\sin^2\varepsilon)(\sin\theta/\lambda)^2]$, где ε — угол между отражающей плоскостью и тригон. осью. В пределах точности измерений деформации электронного облака ионов Na не обнаружено. А. Левин

6Б198. **Новое определение кристаллической структуры трикальцийсиликата ($Ca_3SiO_5$).** Hahn Th. Neubestimmung der Kristallstruktur von Trikalziumsilikat ($Ca_3SiO_5$). «Silikat-Technik», 1960, **11**, № 8, 396—397 (нем.).—Повторное определение структуры $Ca_3SiO_5$ проведено на основе прежних эксперим. данных (Jeffery, 1950 г.). Структура уточнена сечениями трехмерного ряда электронной плотности и трехмерным разностным синтезом. В новом варианте структуры позиции ряда атомов изменены, что приводит к сильному искажению $SiO_4$-тетраэдров. Вычисления проведены на электронной машине IBM-650. Параллельно выполнено уточнение методом наименьших квадратов (на IBM-704). А. Левин

6Б199. **Химическое и кристаллографическое исследование щелочно-земельных хлоритов.** Res Garrini Erminia, Riganti Vincenzo. Ricerche chimiche e cristallografiche sui cloriti alcalino-terrosi. «Gazz. chim. ital.», 1960, **90**, № 2-3, 321—327 (итал.).—Проведены синтез и рентгенографич. исследование (метод порошка) некоторых хлоритов щел.-зем. металлов. Соединение $Ba(ClO_2)_2 \cdot 5Ba(NO_3)_2 \cdot 12H_2O$ (I) получено медленным испарением насыщ. р-ра $Ba(ClO_2)_2$ (50—55°) при добавлении к нему $Ba(NO_3)_2$ в отношении хлорит : : нитрат = 1 : 2. Параметры решетки куб. кристаллов I: *a* 26,46 A, ρ(изм.) 2,65, ρ(рент.) 2,575, вероятная ф. гр. $F\bar{4}3c$. Повторно (см. Levi G. R., Z. krystallogr., 1931, **76**, 431) определены параметры куб. решетки для $Ca(ClO_2)_2$: *a* 5,80 A, ρ(изм.) 2,78. $Sr(ClO_2)_2$ образует также куб. кристаллы, *a* 5,97 A, ρ(изм.) 3,23. Для $Ba(ClO_2)_2$ установлено отсутствие изоморфизма с $Ca(ClO_2)_2$ и $Sr(ClO_2)_2$. Изоморфизм хлоритов Ca и Sr и отсутствие изоморфизма с Ba-солью показывает, что хлориты в этом отношении подобны нитратам. Аналогия в поведении распространяется также и на образование гидратированных соединений. Напр., известны соли $Ba(ClO_2)_2 \cdot 3{,}5H_2O$ и I, тогда как хлориты Ca и Sr не имеют тенденции образовывать гидратированные соли. Т. Хоцянова

6Б200. **Кристаллическая структура германата стронция $SrGeO_3$.** Hilmer W. Die Kristallstruktur von Strontiumgermanat $SrGeO_3$. «Silikat-Technik», 1960, **11**, № 8, 397—398 (нем.).—С целью установления структуры изоморфных псевдоволластонита α-$CaSiO_3$, $SrSiO_3$, $SrGeO_3$ и низкотемпературных модификаций $BaSiO_3$ и $BaGeO_3$ проведено исследование $SrGeO_3$. Показано, что для структуры $SrGeO_3$ характерны анионы [$Ge_3O_9^{6-}$] в форме замкнутых колец, ранее обнаруженные в структурах бенитоита $BaTi[Si_3O_3]$ и

вадеита $K_2Zr[Si_3O_9]$ (Zachariasen W. H., Z. Kristallorg., 1930, 74, 139; РЖХим, 1956, № 11, 31742). Кольца образуют слои, перемежающиеся со слоями из атомов Sr. Установлено наличие другой модификации $SrGeO_3$, отличающейся от первой характером укладки слоев анионов, которая в первой модификации имеет вид ABCA′B′C′. А. Левин

6Б201. **Структура некоторых безводных квасцов и ее связь со структурой соответствующих гидратированных солей.** Cola Mario. Struttura di alcuni allumi anidri in relazione ai corrispondenti sali idrati. «Gazz. chim. ital.», 1960, 90, № 2-3, 220—228 (итал.).—Исследование предпринято в связи с изучением каталитич. р-ции $C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O$. Рентгенографич. исследование проведено методом порошка. Ромбич. кристаллы $NaAl(SO_4)_2$ получены: а) дегидратацией $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ при 400° и б) осаждением с помощью конц. $H_2SO_4$ из р-ра сульфата Na и Al при 180—200°. Параметры решетки: $a$ 5,38, $b$ 12,35, $c$ 8,46 A, $Z = 4$. Ромбич. кристаллы $NaCr(SO_4)_2$ получены дегидратацией $NaCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ при 400°; $a$ 5,42, $b$ 12,42, $c$ 8,56 A, $Z = 4$. Безводн. квасцы Cs и Al, Cs и Cr, Rb и Cr, Rb и Al, полученные путем прокаливания соответствующих гидратированных солей $M^{(1+)}M^{(3+)}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, при 400—500° образуют гексагон. кристаллы: $CsAl(SO_4)_2$ $a$ 4,78, $c$ 8,81 A, $c/a$ 1,846; $CsCr(SO_4)_2$ 4,81, 8,83 A, 1,833; $RbCr(SO_4)_2$ 4,79, 8,35 A, 1,744; $RbAl(SO_4)_2$ 4,75, 8,31 A, 1,750. Два последних соединения можно рассматривать и как тетрагональные с $a$ ∼8,30 и $c$ ∼4,79 и $a$ ∼831 и $c$ ∼4,75 A. Из приведенных данных следует, что водн. квасцы со структурой α и β дают безводн. продукты с гексагон. симметрией, тогда как γ-квасцы образуют дегидратированные соединения ромбич. симметрии. Т. Хоцянова

6Б202. **Критические замечания к статье Тредголда «Гидромусковит со структурой $2M_2$».** Radoslovich E. W. «Hydromuscovite with the $2M_2$ structure». A criticism. «Amer. Mineralogist», 1960, 45, № 7-8, 894—898 (англ.).—В ранее опубликованной работе (РЖХим, 1960, № 6, 21903) доказывалось, что гидромусковит из Тасмании имеет структуру $2M_2$. В свете теоретич. соображений автора (РЖХим, 1959, № 22, 77480) для мусковита это маловероятно. В связи с этим проведено тщательное сопоставление дебаеграмм $1M$-мусковита, $2M_1$-мусковита, $2M_2$-лепидолита с дебаеграммой гидромусковита из Тасмании. Сделан вывод, что этот гидромусковит состоит из смеси $1M$ и $2M_1$ полиморфов мусковита в соотношении примерно 2 : 1 и не содержит полиморфа $2M_2$. В. Франк-Каменецкий

6Б203. **Кристалл мелилита в шлаковой усадочной раковине доменной печи.** Minato Hideo. Melilite crystal in the cavity of blast-furnace slag. «Mineral. J.», 1959, 2, № 6, 422—426 (англ.).—Проведено хим. и рентгенографич. (метод порошка) исследование кристаллов мелилита (I), найденных в шлаке доменной печи; хим. состав I хорошо согласуется с ф-лой $Ca_2(Mg, Fe, Ti, Al, Si)_3O_7$. Данные порошкограмм соответствуют результатам хим. анализа; имеющиеся дублеты и триплеты слоевых линий указывают на наличие зональной структуры, которая хорошо видна под микроскопом. Обсуждаются некоторые предположения об условиях кристаллизации I в шлаковой впадине. С. Рыкова

6Б204. **Изменения в решетке плагиоклазов при термической обработке. Существование мональбита при комнатной температуре.** Brown William L. Lattice changes in heat-treated plagioclases. The existence of monalbite at room temperature. «Z. Kristallogr.», 1960, 113, 297—329 (англ.; рез. нем.).—Изучено изменение параметров решетки и оптич. констант с хим. составом плагиоклазов. Отмечено, что неупорядоченность в расположении атомов Si и Al оказывает то же влияние, что и анортитовые замещения. В плагиоклазах при низких т-рах при составах от $An_0$ до $An_{100}$ существует простое соответствие между составом и углами в обратной решетке; приведены (для низкотемпературных форм) графики зависимости угла γ* от содержания анортита и отношения Al : Si. Нагревание низкотемпературных образцов вызывает такие же изменения в параметрах решетки, как и увеличение содержания анортита. Для нагретых образцов даны графики изменения угла α* от весового содержания анортита (т-ра 1140°, 20 дней) и графики зависимости α* от времени выдержки при разных т-рах (альбит 1050°, олигоклаз 1100°). Приведена таблица изменения параметров решетки от продолжительности нагревания. Отмечается двойникование плагиоклазов (при нагревании). Структурные исследования показали, что высокотемпературный альбит характеризуется полным разупорядочением (в отношении Al : Si), низкотемпературный альбит — полным упорядочением. Даны постоянные решетки мональбита при комнатной т-ре. В. Илюхин

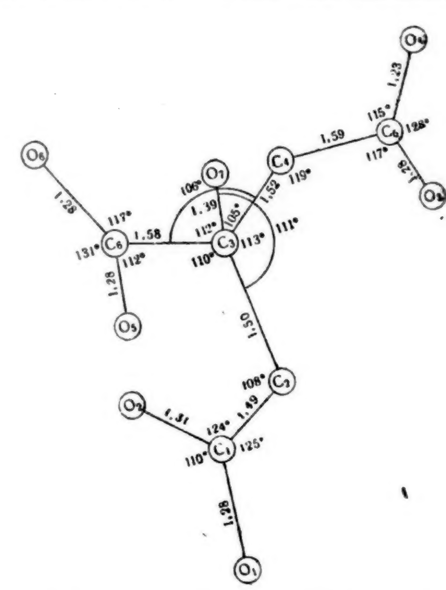
6Б205. **Кристаллическая и молекулярная структура 2,2′,2″-триаминотриэтиламиндироданида никеля.** Rasmussen Svend Erik. The crystal and molecular structure of 2,2′,2″-triaminotriethyl-amine-Ni(II)-di-thiocyanate. «Acta chem. scand.», 1959, 13, № 10, 2009—2022 (англ.).—С целью определения координационного многогранника атома Ni рентгенографически (метод порошка и Вейссенберга, λCu) изучены кристаллы $Ni(H_2NC_2H_4)_3N(SCN)_2$. Параметры ромбич. решетки: $a$ 10,821, $b$ 14,719, $c$ 8,620 A, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Для определения структуры использовались проекции Паттерсона, разрезы Харкера, неравенства Харкера — Каспера, проекции Фурье и 3-мерный ряд Паттерсона; последний был обработан методом суперпозиции относительно атома Ni и двух атомов S. Уточнение проводилось с помощью проекций разностного ряда и методом наименьших квадратов с использованием 3-мерных данных. Фактор достоверности $R = 13,6\%$. Структура молекулярная. 4 атома N амина и 2 атома роданогруппы окружают атом Ni по искаженному октаэдру, причем группы NCS находятся в *цис*-положении. Присутствующие в молекуле металлоциклы имеют неплоское строение. Два из них имеют одинаковую конформацию, третий металлоцикл энантиоморфен по отношению к двум первым. Межатомные расстояния (в A): $N_{(5)} - C_{(2)}$ 1,527, $C_{(2)} - C_{(1)}$ 1,661, $C_{(1)} - N_{(2)}$ 1,482, $N_{(5)} - C_{(3)}$ 1,675, $C_{(3)} - C_{(4)}$ 1,574, $C_{(4)} - N_{(1)}$ 1,525, $N_{(5)} - C_{(6)}$ 1,452, $C_{(6)} - C_{(5)}$ 1,539, $C_{(5)} - N_{(3)}$ 1,489, $N_{(4)} - C_{(7)}$ 1,164, $C_{(7)} - S_{(1)}$ 1,629, $N_{(6)} - C_{(8)}$ 1,218, $C_{(8)} - S_{(2)}$ 1,607, $Ni - N_{(1)}$ 2,195, $Ni - N_{(2)}$ 2,166, $Ni - N_{(3)}$ 2,242 $Ni - N_{(4)}$ 2,104, $Ni - N_{(5)}$ 2,127, $Ni - N_{(6)}$ 2,020. Валентные углы: $C_{(2)} - N_{(5)} - C_{(3)}$ 99°55′, $C_{(6)} - N_{(5)} - C_{(2)}$ 120°14′, $C_{(6)} - N_{(5)} - C_{(3)}$ 115°28′, $C_{(5)} - C_{(6)} - N_{(5)}$ 115°19′, $N_{(3)} - C_{(5)} - C_{(6)}$ 108°21′, $N_{(1)} - C_{(4)} - C_{(3)}$ 108°48′, $N_{(2)} - C_{(1)} - C_{(2)}$ 103°42′, $C_{(4)} - C_{(3)} - N_{(5)}$ 102°35′, $C_{(1)} - C_{(2)} - N_{(5)}$ 99°59′, $N_{(4)} - C_{(7)} - S_{(1)}$ 170°6′, $N_{(6)} - C_{(8)} - S_{(2)}$ 172°48′, $N_{(1)} - Ni - N_{(2)}$ 152°29′, $N_{(5)} - Ni - N_{(6)}$ 168°51′, $N_{(3)} - Ni - N_{(4)}$ 178,1′, $Ni - N_{(6)} - C_{(8)}$ 163°28′, $Ni - N_{(4)} - C_{(7)}$ 156°21′. П. Зоркий

6Б206. **Характер лигандов в дибензолхроме.** Jellinek F. Character of the ligands in dibenzene chromium. «Nature (Engl.)», 1960, 187, № 4740, 871—872 (англ.).

Произведено рентгенографич. уточнение **кристаллич.** структуры $(C_6H_6)_2Cr$ с помощью трехмерных данных и разностных синтезов до $R = 0{,}063$. Подтверждена найденная ранее ф. гр. $Pa3$ с $a$ 9,667 А, но симметрия молекулы оказалась ниже, чем $D_{6h}$. В циклах $C_6H_6$ чередуются связи с длиной 1,353 и 1,439 А (стандартное отклонение 0,014 А), так что молекула имеет симметрию $D_{3h}$. Циклы $C_6H_6$ (в пределах ошибки опыта 0,007 А) плоские, с углами C — C — C 118,9° и 121,0° (±1°). Расстояния Cr — C 2,135 и 2,132 А (±0,010 А). Атомы H обнаружены на ожидаемых расстояниях от атомов C. Термич. движение анизотропно и соответствует либрации колец относительно оси $C_3$, но не свободному вращению. На основании найденных расстояний C — C, близких к расстояниям ординарной и двойной связи при $sp^2$-гибридизации (1,46 и 1,34 А), автор делает вывод, что в бензольных кольцах в $(C_6H_6)_2Cr$ нет делокализации π-электронов. Утверждается, что катион $[(C_6H_6)_2Cr]^+$ имеет симметрию $D_{6h}$. **М. Дяткина**

**6Б207. Строение мономерных арсеносоединений.** Крафт М. Я., Бородина Г. М., Стрельцова И. Н., Стручков Ю. Т. «Докл. АН СССР», 1960, **131**, № 5, 1074—1076.—Рентгенографически (метод колебания) изучено строение арсенобензола (I) (т. пл. 210—212°), полученного восстановлением $C_6H_5AsO$ фосфорноватистой к-той. Параметры монокл. решетки: $a$ 11,93, $b$ 6,11, $c$ 23,57 А, ϱ 1,758, $Z = 12$ $(C_6H_5As)$, ф. гр. $P2_1/c$. Проекция электронной плотности показывает, что I имеет строение шестичленного цикла с элементом $C_6H_5As<$. Цикл имеет конфигурацию кресла с углами As — As — As 93±2° и As — As — C 99±3°. Длина связей As — As 2,44 А и C — As 1,96 А. **Ф. Величко**

**6Б208. Рентгеноструктурный анализ субстратов аконитазы. I. Моноцитрат рубидия. II. Безводная лимонная кислота. III. Кристаллизация, константы ячейки и пространственные группы некоторых щелочных цитратов.** X-ray crystal analysis of the substrates of aconitase. I. Nordman Christer E., Weldon Alice S., Patterson A. L. Rubidium dihydrogen citrate. II. Nordman Christer E., Weldon Alice S., Patterson A. L. Anhydrous citric acid. III. Lowe Warner E., Patterson A. L. Crystallization cell constants, and space groups of some alkali citrates. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 5, 414—417; № 418—426; 426—428 (англ.).—*I.* Рентгенографич. исследование (методы прецессии и Вейссенберга; интегрирующие прецессионная и вейссенберговская камеры, микрофотометрич. оценка интенсивностей, λCu, Mo) проведено с целью изучения стереохимии ионов лимонной, *цис*-аконитовой и *d*-изолимонной к-т, равновесие между которыми, достигаемое при каталитич. участии ферментов группы аконитазы, играет существенную роль в цикле Кребса (Ochoa S. Fumarase and aconitase in Sumner I. B. and Myrbäck. K. The enzymes, 1951. Vol. I. Part 2, pp. 1217—1236, New York, Acad. Press). Параметры монокл. решетки моноцитрата Rb (I): $a$ 14,924, $b$ 9,710, $c$ 19,145 А, β 108,63°, $Z = 12$, ф. гр. $P2_1/a$ (относительное усиление рефлексов с $l = 3n$ по сравнению с остальными указывает на наличие псевдоячейки с псевдопериодом $c$ 6,382 А и $Z = 4$). Структура найдена методом тяжелого атома из проекций $xy$ и $xz$ электронной плотности и уточнена до $R(hk0) = 0{,}10$, $R(h0l) = 0{,}13$ последовательностью разностных синтезов (с промежуточными пересчетами константы приведения и температурных факторов методом наименьших квадратов). Для атомных факторов атомов O и C использованы новые значения (McWeeny R., Acta crystallogr., 1951, 4, 513). Статистич. оценка точности атомных координат приводит к значению вероятной погрешности 0,02 для Rb и 0,07 для O и C. Атомы $C_{(1)}$, $C_{(2)}$, $C_{(3)}$, $C_{(4)}$ главной углеродной цепи иона моноцитрата (см. рис.) лежат приблизительно в одной плоскости с карбоксильной группой $O_{(1)}C_{(1)}O_{(2)}$, в то время как группа $O_{(3)}C_{(5)}O_{(4)}$ отклоняется от этой плоскости. Несмотря на близость (2,70 А) друг к другу атомов $O_{(6)}$ и $O_{(7)}$, центральная карбоксильная группа почти копланарна (угол между $O_{(5)}C_{(6)}O_{(6)}$ и $C_{(6)}C_{(3)}O_{(7)} \approx 15°$) с α-гидроксилом, что соответствует конфигурации, найденной для ряда оксалатов, тар-




тратов и соответствующих к-т (РЖХим, 1955, № 17, 38728). В пределах ошибки опыта карбоксильные группы копланарны со своими α-атомами C. Линия $O_{(2)} — C_{(6)}$ приблизительно перпендикулярна плоскости $O_{(5)}O_{(6)}C_{(6)}C_{(3)}$ при расстоянии $O_{(2)} — C_{(6)}$ 2,63 А. Расстояние $O_{(2)} — C_{(3)}$ 2,72 А. Ион Rb находится в окружении 9 атомов O на расстояниях 2,90—3,25 А (согласующихся с суммой ионных радиусов), с ближайшим следующим атомом O, отстоящим на 3,83 А. Соответственные координационные сферы разбиваются на пары с центром инверсии между ними при расстоянии Rb — Rb 4,21 А; каждые четыре атома $O_{(4)}$, $O_{(7)}$ и им эквивалентные принадлежат одновременно двум сферам. Атомы $O_{(3)}$ одной молекулы и $O_{(5)}$ другой, относящейся к ней как скользящее отражение, связаны водородной связью длиной 2,48 А. Другие две водородные связи с длинами 2,53 А и 2,74 А образованы атомами карбоксильных групп $O_{(6)}$ и $O_{(1)}$ молекул, связанных винтовой осью, и атомами гидроксильной и карбоксильной групп $O_{(7)}$ и $O_{(4)}$ молекул, отстоящих на период $c$. Четвертая водородная связь длиной 2,84 А образована атомами $O_{(2)}$ и $O_{(1)}$ тех же карбоксильных групп, что и связь 2,53 А. Следующее кратчайшее межмолекулярное расстояние составляет 3,16 А.

*II.* Параметры монокл. решетки безводн. лимонной к-ты (II): $a$ 12,821, $b$ 5,622, $c$ 11,545 А, β 111,17°, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/a$. Структура найдена из трехмерного синтеза Паттерсона, вычисленного на машине Пепинского XRAC с применением обостряющего множителя и прямыми методами (Gillis J., Acta crystallogr., 1948, 1, 174; Zachariasen W. H., Acta crystallogr., 1952, 5, 68) в $(xy)$, $(xz)$-проекциях с последующим разностным синтезом. Уточнение до $R = 0{,}14$ проведено трехмерным методом наименьших квадратов и дифференциальным синтезом при среднеквадратичных отклонениях в атомных координатах 0,0025 А для O и 0,0028 А для C. Длины связей C—C атома $C_{(3)}$ (рис.) примерно равны между собой и не отклоняются существенно от нормального для ординарной связи значения. Рас-

стояние $C_{(3)} — O_{(7)}$ также хорошо согласуется с обычным значением длины связи С—ОН. Соответствующие расстояния для атомов $O_{(1)}$, $O_{(3)}$, $O_{(5)}$ гидроксильных групп, однако, несколько превышают принимаемые значения величин «длинных» карбоксильных связей. Алифатич. цепь $C_{(1)} — C_{(5)}$ расположена приблизительно в одной плоскости (наибольшее отклонение составляет 0,12 А). Все карбоксильные группы копланарны со своими α-атомами С; карбоксил $O_{(1)}C_{(1)}O_{(2)}$ образует с плоскостью цепи угол 3,3°, карбоксил $O_{(3)}C_{(5)}O_{(4)}$ — прямой угол. Как и в структуре I, карбоксильная группа $O_{(5)}C_{(6)}O_{(6)}$ и плоскость $C_{(6)}C_{(3)}O_{(7)}$ почти параллельны. Общая конфигурация молекулы

II

также аналогична конфигурации I, за исключением карбоксильной группы $O_{(3)}C_{(5)}O_{(4)}$, атом $C_{(5)}$ которой в последнем случае отклоняется от алифатич. цепи. Группа $O_{(1)}C_{(1)}O_{(2)}$ образует 2 эквивалентные водородные связи с такой же группой, связанной с первой центром инверсии при соответствующем расстоянии 2,63 А, характерном для подобного «димерного» типа связей (РЖХим, 1957, № 24, 6450). Две другие карбоксильные группы образуют участок в непрерывной спиральной цепи водородных связей вдоль винтовых осей. Длины соответствующих неэквивалентных связей 2,65 и 2,73 А. Четвертая водородная связь длиной 2,84 А связывает атом $O_{(7)}$ одной молекулы с атомом $O_{(1)}$ молекулы, отстоящей на трансляцию *b*. Все водородные связи разбиваются на 2 системы спиральных цепей вдоль винтовых осей ($^1/_4$, *y*, 0) ($^3/_4$, *y*, 0) и ($^1/_4$, *y*, $^1/_2$), ($^3/_4$, *y*, $^1/_2$), из которых первая включает по 2 связи каждой из групп $O_{(3)}C_{(5)}O_{(4)}$ и $O_{(5)}C_{(6)}O_{(6)}$, а вторая — связи $O_{(3)} — O_{(6)}$ вместе с «димерными» связями $O_{(1)} — O_{(2)}$. Эквивалентные пары спиралей первой системы соединены в направлении *a* парами центросимметрично связанных молекул; последовательные витки спиралей второго типа скрепляются водородными связями $O_{(1)} — O_{(7)}$. Свободные от водородных связей межмолекулярные контакты находятся в хорошем согласии с суммами ван-дер-ваальсовых радиусов для соединений подобного рода.

*III.* Приведены параметры решетки и федоровские группы щел. цитратов вида $M_nH_{3-n}Cit \cdot mH_2O$, где M = Li, Na, K, Rb, $NH_4$, $(NH_4)_{5/4}Rb_{3/4}$, $Li(NH_4)$, LiRb, а Cit — трехзарядный цитрат-ион $^-OOCCH_2C(OH) \cdot (COO^-)CH_2COO^-$. Обнаружен изоморфизм $LiH_2Cit$ и $NaH_2Cit$, $Li(NH_4)HCit \cdot H_2O$ и $LiRbHCit \cdot H_2O$, $K_3Cit \cdot H_2O$ и $Rb_3Cit \cdot H_2O$. $(NH_4)_2HCit$ и $(NH_4)_{2-x}Rb_xHCit$ ($x \approx ^3/_4$) имеют близкие значения параметров решетки, но разные пространственные группы.
А. Левин

**6Б209. Кристаллографические данные для двух производных пинорезинола.** Lund Einar Wang. Crystallographic data of two pinoresinol derivatives. «Acta chem. scand.», 1960, **14,** № 2, 496—497 (англ.).— Рентгенографически исследованы 2 производных пинорезинола с R = R′ = $OCH_3$ и атомом Br (I) или J (II) в пара-положении к R с целью определить, в каком положении (*цис* или *транс*) находятся фенильные

I, II

кольца по отношению к атомам водорода у мостика 1—5. Параметры решетки: I *a* 8,25, *b* 26,7, *c* 4,83, β 103,3°, *Z* = 2, ф. гр. $P2_1$; II *a* 21,3, *c* 4,86 А, *Z* = 4, ф. гр. $P4_2$. На основании геометрич. соображений относительно упаковки молекул в ячейках с короткой осью 4,8 А автор приходит к выводу, что фенильные кольца находятся в *цис*-положении относительно атомов H. Плоскости двух конденсированных 5-членных колец находятся под углом 120° друг к другу.
Е. Шугам

**6Б210. Уточнение структуры комплексов йода с 1,4-дитианом $C_4H_8S_2 \cdot 2J_2$.** Chao George Y., McCullough J. D. The refinement of the structure of the complex of iodine with 1,4 dithiane, $C_4H_8S_2 \cdot 2J_2$. «Acta crystallogr.», 1960, **13,** № 9, 727—732 (англ.).— Проведено дальнейшее (РЖХим, 1956, № 12, 35080) рентгенографич. (методы вращения, прецессии и Вейсенберга, λMo-$K_\alpha$) уточнение структуры $C_4H_8S_2 \cdot 2J_2$. Параметры монокл. решетки: *a* 6,838, *b* 6,393, *c* 16,775 А, β 114°30′, *Z* = 2, ф. гр. $P2_1/c$. Структура найдена методом тяжелого атома из *xz*- и *yz*-проекций электронной плотности. Уточнение произведено на электронной машине SWAC методом наименьших квадратов в трехмерном варианте (5 циклов) с использованием полной матрицы (РЖХим, 1959, № 6, 18284); *R* = 0,081. Для атомных факторов использованы новые значения при введении индивидуального анизотропного температурного фактора. Окончательные координаты атомов: $J_{(1)}$ *x* 0,8228; *y* 0,8163; *z* 0,1840; $J_{(2)}$ 0,5229; 0,1389; 0,1460; S 0,2030; 0,4611; 0,1021; $C_{(1)}$ 0,2342; 0,5853; 0,0122; $C_{(2)}$ 0,9723; 0,2911; 0,0449. В противоположность ранее исследованным соединениям $R_2SeX_2$, $R_2TeX_2$ (X = Cl, Br) $C_4H_8S_2 \cdot 2J_2$ представляет собой мол. комплекс, подобно $(C_6H_5CH_2)_2S \cdot J_2$ (РЖХим, 1958, № 7, 20457). Присутствие J не изменяет общей конфигурации 1,4-дитианового цикла, в плоскости которого располагаются оба галоидных атома. Длина связи J—J на 0,11 А больше, чем в твердом состоянии $J_2$. Аномально большая величина температурных поправок для атомов J, особенно для $J_{(1)}$, по сравнению с атомами S объясняется связанностью S в жестком 6-членном кольце при значительной свободе теплового движения атомов J. Последнее является также причиной высокой летучести соединения в твердом состоянии.
А. Левин

**6Б211. Рентгенографическое изучение колебаний органических молекул.** Lonsdale Dame Kathleen, Milledge H. Judith. An X-ray study of rigid-body and internal vibrations of organic molecules. «Nature (Engl.)», 1959, **184,** № 4698, 1545—1548, 1540 (англ.).—Показано, что принятое ранее (РЖХим, 1957, № 4, 10917; № 18, 60000) предположение о незначительных внутренних колебаниях молекул по сравнению с их колебаниями в решетке не всегда правильно. Авторы считают, что если фактор достоверности структурного определения $R \leqslant 10\%$, то можно получить сведения не только об амплитудах трансляционных и либрационных колебаний, но и об амплитудах внутримолекулярных колебаний. На примере кристаллов ди-*n*-ксилилена ($C_{16}H_{16}$) дана схема простого расчета, позволяющего найти вероятные среднеквадратичные амплитуды (с точностью до постоянного сла-

аемого). Приведены результаты расчета анизотропных колебаний в структурах $C_{16}H_{16}$ и $C_6H_3Cl_3$ (при 293 и 93° K), $C_6H_3Br_3$ и $B_3N_3H_3Cl_3$ (при комнатной т-ре) и антрацена (при 290 и 95° K). П. Зоркий

6Б212. **Систематические эффекты при уточнении структуры хлоргидрата диглицина.** Hahn Theo. Systematische Einflüsse bei Verfeinerung der Kristallstruktur von Diglycinhydrochlorid. «Z. Kristallogr.», 1960, 113, 403—429 (нем.; рез. англ.).—Исследовано влияние поглощения, экстинкции и статистич. весов структурных факторов на результаты уточнения структуры хлоргидрата диглицина методом наименьших квадратов. Применен новый метод учета поглощения для кристаллов удлиненной формы при съемке на эквинаклонном рентгенгониометре. Циклы уточнения методом наименьших квадратов просчитаны на электронной машине IBM 704 последовательно, после поочередного изменения любого из указанных факторов. В то время как поправка на поглощение мало изменяет параметры структуры, влияние статистич. весов очень велико. Замещение индивидуальных весов на одинаковые для всех веса вызывало сдвиг атомов на 0,01 и 0,02 A. Исключение интенсивностей восьми рефлексов, ослабленных экстинкцией, вызывало смещение координат атомов на 0,01 A. Новые расстояния и углы интерпретированы кристаллохимически. Резюме автора

6Б213. **Электронографическое уточнение структуры мусковита.** Звягин Б. Б., Мищенко К. С. «Кристаллография», 1960, 5, № 4, 600—604 (рез. англ.).— Полностью определена структура мусковита-серицита $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. Найденные по электронограммам текстур параметры монокл. решетки ($a$ 5,18, $b$ 8,96, $c$ 20,1 A, $\beta$ 95°40′) хорошо согласуются с рентгенографич. данными (Jackson W. W., West J., Z. Kristallogr., 1933, 85, 1—2, 160), $Z = 1$, ф. гр. $C2/c$. Структура найдена из обычных и разностных $xz$- и $yz$-проекций с учетом ранее полученных данных (РЖХим, 1955, № 3, 3345); $R(h0l)$ и $R(0kl)$ равны 0,23 при точности атомных позиций по Вайнштейну 0,02, 0,03 и 0,04 A соответственно для K, Si — Al и O. Структура характеризуется трехэтажными слоями, в которых плоскости симметрии верхних и нижних тетраэдрич. сеток (Si, Al) — O смещены по $y$ относительно плоскостей симметрии октаэдрич. сетки (Al — O, OH) соответственно на ($^1/_3$), ($-^1/_3$) для одних слоев и на ($-^1/_3$), ($^1/_3$) для других, смежных с ними. Грани октаэдров развернуты друг относительно друга вокруг своих нормалей на $\sim 3°$, грани тетраэдров — на $\sim 11°$. Al-тетраэдры примыкают только к тем атомам O, которые расположены вблизи от плоскостей скользящего отражения октаэдрич. сетки, тогда как к атомам O, лежащим на зеркальных плоскостях этой сетки, примыкают только Si-тетраэдры. Атомы K расположены в межслоевых промежутках. Характер статистики в размещении атомов Al(тетр.) согласуется с разнозарядностью смежных тетраэдров (РЖХим, 1955, № 15, 31470). Предложенная структура объясняет механизм замещения Si на Al. Размещение Al в тетраэдре сказывается на позициях атомов O, что, в свою очередь, приводит к смещению атомов K и обусловливает дополнительный скос K-октаэдра и некоторое увеличение монокл. угла $\beta$ против теоретич. значения (Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. 1947). А. Левин

6Б214. **Некоторые новые результаты электронно-микроскопических исследований поверхности NaCl.** Bethge H. Einige neuere Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen an NaCl-Oberflächen. «Phys. Bl.», 1960, 16, № 4, 223—227 (нем.).—Предлагается способ приготовления образца NaCl, позволяющий обнаружить с помощью электронного микроскопа элементы структуры поверхности NaCl, высота которых имеет атомарный размер. На нагретую поверхность скола NaCl в вакууме наносят испарением слой NaCl. Вследствие поверхностной миграции дефекты структуры атомарного размера на поверхности кристалла NaCl усиливаются и их можно увидеть в электронном микроскопе с помощью подтененных реплик. И. Стоянова

6Б215. **Электронномикроскопическое наблюдение дислокаций в электролитически осажденных слоях никеля.** Reimer Ludwig. Elektronenmikroskopische Beobachtung von Versetzungen in elektrolytisch niedergeschlagenen Nickelschichten. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 17, 394—395 (нем.)

6Б216. **Электронномикроскопическое исследование кристаллов льда.** Schmidt K.-H. Untersuchung von Eiskristallen mit dem Elektronenmikroskop. «Exptl. Techn. Phys.», 1960, 8, № 1, 9—13 (нем.).—Описан метод препарирования реплик с поверхности кристаллов льда, позволяющий избежать искажений структуры при высушивании. Применение этого метода демонстрируется на нескольких примерах. И. Стоянова

6Б217. **К геометрической теории муаровых картин на электронном изображении лежащих друг над другом монокристаллов.** Rang Otto. Zur geometrischen Theorie der Moiré-Muster auf Elektronenbildern übereinander liegender Einkristalle. «Z. Kristallogr.», 1960, 114, № 1-2, 98—119 (нем.; рез. англ.).—Предлагается геометрич. теория формирования электроноптич. изображения интерференционных картин от лежащих друг над другом монокристаллов. Рассматривается механизм образования муаровых картин при параллельном смещении и вращении кристаллов. Указано, что период повторяемости на муаровых картинах не зависит от длины волны и природы образующего их излучения, а зависит только от чисто геометрич. параметров. Рассматривается возможность применения интерференционных муаровых картин для наблюдения дефектов кристаллич. решетки и измерения когерентной длины электронов. И. Стоянова

6Б218. **Изменение органических кристаллов в электронном микроскопе при облучении их электронами со скоростью 60** ***кв.*** Reimer Ludwig. Veränderungen organischer Kristalle unter Beschuß mit 60 kv-Elektronen im Elektronenmikroskop. «Z. Naturforsch.», 1960, 15a, № 5-6, 405—411 (нем.).—На испаренных слоях органич. в-в изучалось разрушение кристаллич. структур при облучении электронами, причем повышение т-ры объекта в процессе облучения $<10°$. Найдено, что превращение кристаллич. структуры в аморфную наступает для в-в с алифатич. связями (парафины, стеариновая к-та, аминокислоты) при дозе облучения $10^{-3}$ *а сек/см²*, для в-в с ароматич. связями (фталоцианин, антрацен, индиго) при дозах $10^{-2}$—$10^{-1}$ *а сек/см²*, для фталоцианина Cu при дозе 3 *а сек/см²*. Предполагается, что устойчивость фталоцианина Cu к воздействию пучка обусловлена стабилизирующим действием атомов Cu. И. Стоянова

6Б219. **Идентификация включений в сплавах Cu — Cr — Ti методом реплик с извлечением.** Katagiri S., Doe T., Hayashi A. «Дэнси кэмбикё, Electron Microscopy», 1959, 8, № 2-3, 164—166. Discuss., 166 (японск.)

6Б220. **Темнопольная электронная микроскопия и ее применение.** Hibi Tadatosi, Takahashi Shoichi. Dark-field electronmicroscopy and its application. «Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ.», 1959, A11, № 6, 490—507 (англ.).—Разработаны различные методы получения темнопольного электронномикроскопич. изображения. Найдено, что наилучшие результаты дает получение темнопольного изображения наклоном осветительной системы. Метод темнопольного изображения позволяет получить новые сведения о структуре многих объектов. И. Стоянова

6Б221. **Угловое распределение электронов средних скоростей при многократном рассеянии в тонких слоях углерода.** Haefer R. A. Die Richtungsverteilung

bei der Mehrfachstreuung mittelschneller Elektronen in dünnen Kohlenstoffschichten. «Optik», 1960, **17**, № 4, 213—227 (нем.; рез. англ., франц.).—Рассчитаны проницаемость и угловое распределение электронов, проходящих через тонкие пленки углерода с $0 < p < 1$, где $p$ — отношение толщины слоя поглощения ($г/см^2$) к расчетной толщине слоя, внутри которого все первичные электроны испытывают в среднем однократное упругое рассеяние. Л. Андреев

6Б222. **Новый эффективный метод расчета одномерных констант Маделунга.** Parthé Erwin. A new powerful method for calculating one -dimensional Madelung constants. «Z. Kristallogr.», 1960, **113**, 251—264 (англ.; рез. нем.).—Предложен метод расчета констант Маделунга для линейных структур. Структура, элементарная ячейка которой содержит несколько ионов, может быть разбита на ряд базовых структур с такой же элементарной ячейкой, содержащей два иона. Базовая структура состоит из двух подрешеток, занятых ионами разного знака и смещенных относительно друг друга. Константа Маделунга для сложной структуры получается суммированием констант Маделунга базовых структур. Последние зависят только от величины смещения подрешеток, занятых противоположно заряженными ионами, и величины заряда ионов.
Из резюме автора

6Б223. **Вычисление потенциальной энергии кристалла из термодинамических данных.** Dayal B. Derivation of potential energy of crystals from thermodynamic data. «Proc. Nat. Inst. Sci. India», 1959, A **25**, № 4, 206—209 (англ.).— Выведено простое соотношение между статич. ($p_c$) и термич. ($p_т$) давлением в кристалле, объемом ($V$), тепловой энергией ($E$) и постоянной, Грюнайзена ($\gamma$) в виде $p_c = -p_т = -\gamma E/V$ (при атмосферном давлении). Значения $p_c$ рассчитаны для металлов W, Al, Li и Na и ионных кристаллов NaCl и KCl.
В. Нешпор

6Б224. **Энергетические расчеты решеток с гомеополярной связью с помощью векторов периодических цепочек связи.** Lacmann R. Energetische Berechnungen an homöopolaren Gittern unter Verwendung von PBC-Vektoren. «Acta crystallogr.», 1960, **13**, № 8, 606—608 (нем.; рез. англ.).—При учете взаимодействия ближайших и следующих за ближайшими соседей методом рассмотрения векторов периодич. цепочек связи произведен расчет свободной уд. поверхностной энергии гомеополярных кристаллов и исследования ориентировка граней, образующих равновесную форму зародыша при кристаллизации его из р-ра.
Е. Жураковский

6Б225. **Связь между энергией кристаллической решетки и поляризацией ионов в гетерполярных соединениях.** Guerdjikov D. Cht. Relations entre l'énergie du réseau cristallin et la polarisation des ions dans les composés hétéropolaires. «Acta chim. Acad. scient. hung.» 1960, **22**, № 2, 153—157 (франц.; рез. англ., русск.).—, Получено эмпирич. ур-ние, выражающее зависимость энергии кристаллич. решеток ($U$) подобных соединений от коэф. поляризации соответствующих ионов: $U_n = A + B \lg (\alpha_\omega / \alpha_n)$, где $A$ и $B$ — константы данной группы подобных соединений, (соединения, у которых один ион одинаков, а другие ионы принадлежат к одной группе периодической системы и имеют одинаковую валентность), $\alpha_n$ и $\alpha_\omega$ — коэф. поляризации катиона данного соединения и соединения с наименьшей величиной энергии кристаллич. решетки группы подобных соединений. Вычисленные значения энергии решетки обнаруживают хорошее согласие с опытными данными, в частности для щел. и щел.-зем. металлов и галогенидов. В. Гугля

6Б226. **Валентная структура высших боридов.** Lipscomb William N., Britton Doyle. Valence structure of the higher borides. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 1, 275—280 (англ.).—Сделана попытка систематизации электронной структуры решеток из атомов бора в боридах типа $MB_2$, $MB_4$, $MB_6$, $MB_{12}$, $B_{12}C_3$ и в элементарном В. В основу положена следующая схема: решетка, состоящая из атомов бора, разбивается на отдельные полиэдры, связанные локализованными связями; исследуются свойства МО отдельных полиэдров; предполагается, что электроны атомов более электроположительных элементов переносятся на МО полиэдров из атомов В до заполнения всех связывающих МО; избыточные валентные электроны атомов металлов обусловливают металлич. электрич. и оптич. свойства кристаллов. Подробно рассмотрены свойства симметрии и связывающие свойства МО в полиэдрах $B_{12}$ ($ZrB_{12}$) и электронная структура тетрагон. бора. Г. Ребан

6Б227. **Двузначные представления пространственной группы кристаллов типа закиси меди.** Жилич А. Г. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1960, № 10, 5—15 (рез. англ.).—С целью описания состояний электрона в кристалле типа $Cu_2O$ с учетом спин-орбитальной связи построены двузначные неприводимые представления групп волнового вектора во всех симметричных точках зоны Бриллюэна. Для построения применен метод нагруженных представлений (РЖХим, 1958, № 24, 80477). В симметричных точках зоны рассмотрен вопрос о дополнительном вырождении из-за симметрии относительно инверсии времени. Выведены условия, устанавливающие связь между представлениями в различных симметричных точках зоны. Построены примерные графики энергетич. контуров валентных зон и низших зон проводимости кристалла $Cu_2O$ с учетом спин-орбитальной связи. А. Леви

6Б228. **К дефектности структуры сульфида серебра.** Rickert E. Zur Fehlordnung in Silbersulfid. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1960, **24**, № 5-6, 418—421 (нем.).— Фактор корреляции $f = 0{,}3$—$0{,}4$ для диффузии Ag в $\alpha$-$Ag_2S$ при 200—400° может означать, что возможные для ионов Ag места в решетке, определенные рентгеновским методом (Rahlfs P. «Z. phys. Chem. Abt.», 1935, **B31**, 157) (на каждые 4 иона $Ag^+$ в элементарной ячейке приходится 42 места) не могут быть замещены независимо друг от друга. Несколько возможных мест можно объединить в элементарные области, каждая из которых занимается только одним ионом $Ag^+$. Элементарная ячейка содержит 6 таких элементарных областей, из которых в среднем 4 заняты одним ионом $Ag^+$. В таком случае диффузия ионов $Ag^+$ можно рассматривать как перемещение между этими элементарными областями по вакансионному механизму. Резюме автора

6Б229. **Некоторые исследования твердого WO с примесью серебра.** Sienko M. J., Mazumder B. Some solid state studies of silver-doped $WO_3$. «J. Am. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 14, 3508—3510 (англ.).—Описаны методы приготовления (термич., электролит. и из газовой фазы) и свойства $WO_3$ с примесью Ag состава $Ag_{0,01}WO_3$ (I). I имеет орторомбич. структуру и обладает при 25—600° металлич. проводимостью. Подвижность электронов равна при 25° 0,44 $см^2/в$ сек. Предположено, что I обладает дефектной структурой, причем $5d$-зона $WO_3$ является акцептором валентных электронов серебра. Из резюме автора

6Б230. **Теория металлического состояния.** Cattrall J. A. Theory of the metallic state. «J. Roy. Inst. Chem.», 1960, 84, Sept., 311—320 (англ.).—Обзор. Библ. 9 назв.

6Б231. **Диффузия водорода в торий.** Peterson D. T., Westlake D. G. Diffusion of hydrogen in thorium. «J. Phys. Chem.», 1960, **64**, № 5, 649—651 (англ.). Диффузия водорода в Th исследована при 300—9 методами насыщения Th водородом и удаления водорода в вакууме из предварительно насыщенн

образца Th. Оба метода дали одинаковые значения коэф. диффузии, описываемые ур-нием $D = 2{,}92 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-9750/RT)$. На поверхности Th при диффузии образуется твердый р-р $ThH_2$ в Th. Выше 600° диффузия увеличивается с увеличением конц-ии водорода, однако она мало зависит от чистоты Th, размера зерна и холодной обработки. В. Нешпор

6Б232. **Диффузия бора в углерод.** Кислый П. С., Самсонов Г. В. «Физ. твердого тела», 1960, **2**, № 8, 1729—1732.—Определены коэф. диффузии бора в углерод при 1940° ($D = 6{,}2 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*) и углерода в бор ($D = 1{,}8 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*) и температурная зависимость коэф. диффузии бора в углерод $D = 3{,}02 \exp(-28\,625/T)$ по средней глубине проникновения. При 2350° определен коэф. диффузии бора в углерод методом послойного хим. анализа ($D = 49{,}8 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*). Обсуждается связь между большей подвижностью бора и его потенциалом ионизации. Г. Григорьев

6Б233. **Диффузия Li в Si при высоких температурах и изотопический эффект.** Pell E. M. Diffusion of Li in Si at high *T* and the isotope effect. «Phys. Rev.», 1960, **119**, № 3, 1014—1021 (англ.).—Измерены коэф. диффузии *D* $Li^7$ и $Li^6$ в Si при 800—1350° методом диффузии из образца прямоугольного сечения. Температурная зависимость *D* выражается ф-лой $D = (2{,}5 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3} \exp[-(0{,}655 \pm 0{,}01)(\text{эв})/kT]$. Исследовано влияние массы диффундирующего элемента на *D*. Показано, что $D(Li^6)/D(Li^7) = 1{,}07 \pm 0{,}02$, т. е. изменяется обратно пропорционально корню квадратному из масс. Сделан вывод, что Li находится в Si в виде $Li^+$. Обсуждается механизм диффузии $Li^+$ в решетке Si в рамках теории Верта — Зинера. И. Светлов

6Б234. **Диффузия и ионная проводимость в бромиде и йодиде цезия.** Lynch David W. Diffusion and ionic conductivity in cesium bromide and cesium iodide. «Phys. Rev.», 1960, **118**, № 2, 468—473 (англ.).—Измерены коэф. диффузии компонентов и электропроводность (σ) в CsBr и CsJ при 300—500°. Диффузию изучали с помощью радиоактивных изотопов $Br^{82}$, $Cs^{134}$ и $J^{131}$. Энергия активации диффузии *E* брома в CsBr составляет 1,42 *эв* при 415—530° и 1,29 при 330—415°. *E* йода в CsJ равна 1,37 при 410—540° и 1,28 при 300—410°. *E* цезия в CsBr и *E* цезия в CsJ во всей области т-р составляют 1,54 и 1,53 *эв*. Энергия активации проводимости для обоих в-в равна 1,43 *эв* в области собственной проводимости и 1,28—1,25 *эв* в области примесной проводимости. Для исследованных в-в хорошо выполняется ур-ние Нернста — Эйнштейна, что указывает на чистоионную проводимость. Энтальпия образования дефектов Шоттки в CsBr и CsJ составляет 2,0 и 1,9 *эв*; энтальпия активации перемещения галоидных вакансий равна 0,27 и 0,3 *эв*, а катионных вакансий в обоих в-вах 0,58 *эв*. В. Нешпор

6Б235. **Изэнтропическая сжимаемость алюминия, меди, свинца и железа при высоких давлениях.** Альтшулер Л. В., Кормер С. Б., Бражник М. И., Владимиров Л. А., Сперанская М. П., Фунтиков А. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, **38**, № 4, 1061—1073 (рез. англ.).—Описана методика измерения скорости распространения слабых возмущений за фронтом мощных ударных волн. Обнаружено существование двух скоростей звука, отвечающих упругому и пластич. состояниям в-ва. С помощью разработанных методов определены скорости звука и изэнтропич. модули сжатия Al, Cu, Fe и Pb при $(0{,}4—3{,}5) \cdot 10^6$ *ат*. На основе полученных эксперим. данных оценены значения тепловых энергий, т-р ударного сжатия и коэф. Грюнайзена. Резюме авторов

6Б236. **Упругое поведение алмаза.** Krishnan R. S., Chandrasekharan V., Rajagopal E. S. Elastic behaviour of diamond. «Proc. Nat. Inst. Sci. India», 1960, **A26**, № 3, 311—319 (англ.)

6Б237. **Температурная зависимость образования твердого раствора NiO — Li₂O.** Iida Yoshio, Ozaki Shunro, Shimada Kenzo. Temperature dependence of the formation of NiO — $Li_2O$ solid solution. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, **33**, № 5, 656—657 (англ.).—Методами хим. анализа и измерения электросопротивления установлено, что $Li_2O$ начинает растворяться в NiO при т-рах >300°, однако достаточно интенсивно этот процесс проходит при 800—1000°. Выше 1000° преобладающим становится процесс испарения $Li_2O$. В. Нешпор

6Б238. **Оптические свойства синтетической шпинели.** Wickersheim K. A., Lefever R. A. Optical properties of synthetic spinel. «J. Opt. Soc. America», 1960, **50**, № 8, 831—832 (англ.).—Установлено, что полосы поглощения шпинели при 3 μ обусловлены наличием примеси $OH^-$ или $H_2O$. Полоса поглощения при 12 μ в случае кристалла стехиометрич. состава ($MgO \cdot Al_2O_3$) оказалась менее интенсивной, чем в случае нестехиометрического. Показатели преломления кристаллов различного состава измерялись иммерсионным методом. Для технич. шпинели получены значения 1,720—1,717. Показатель преломления постепенно убывает при приближении к стехиометрич. составу. Кристаллы стехиометрич. состава обладают показателем преломления, равным 1,708. А. Штейнберг

6Б239. **Оптическое поглощение MnCl₂ и MnBr₂.** Pappalardo R. Note on the optical absorption of $MnCl_2$ and $MnBr_2$. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 2, 613—614 (англ.).—Спектры поглощения тонких пластинок $MnCl_2$ и $MnBr_2$ измерялись при комнатной т-ре и 78° К. В случае $MnCl_2$ в УФ-области обнаружены 4 дополнительные полосы, налагающиеся на более сильный непрерывный фон, который был очень интенсивным даже для пластинок толщиной ~0,13 *мм*. Эти 4 полосы расположены при 36 500, 38 400, 40 650 и 42 370 $см^{-1}$. В случае $MnBr_2$ найдены полоса колоколообразной формы при 18 450 $см^{-1}$ и 4 полосы при 29 950, 34 800, 37 400 и 38 750 $см^{-1}$. А. Штейнберг

6Б240. **Исправление к статье Мертена «Феноменологическое описание длинноволновых оптических колебаний решетки в двухатомных полярных кристаллах тригональной, тетрагональной и гексагональной систем (на электростатической основе).** Berichtigungen. «Z. Naturforsch.», 1960, **15a**, № 7, 650 (нем.).—К РЖХим, 1960, № 23, 91409.

6Б241. **К теории инфракрасного поглощения кристаллов.** Гуревич Л. Э., Урицкий З. И. «Физ. твердого тела», 1960, **2**, № 6, 1239—1249.—Исследовано поглощение длинноволнового излучения в кристалле при частотах $\omega < \omega_0$ ($\omega_0$ — порог фотоэффекта), а также в области собственного поглощения. В первом случае исследовано фононное поглощение посредством возбуждения светом виртуальных возбуждений в кристалле, аннигилирующих с образованием фононов. Показано, что как в области плавного поглощения, так и в линиях наиболее существенным оказывается поглощение с образованием двух фононов. Рассмотрено также поглощение свободными носителями в магнитном поле. Получены осцилляции коэф. поглощения при наличии вырождения, а также в отсутствие вырожде-морова частота, *T* — т-ра в энергетич. единицах). Для ния, но в сильном магнитном поле $h\Omega \gg T$ (Ω — ларсобственного поглощения в магнитном поле получены осцилляции коэф. поглощения в функции от $(\omega - \omega_0)/\Omega$ с периодом, равным единице. В случае вырождения край поглощения смещается и будет осциллировать вследствие осцилляций уровня Ферми. Резюме авторов

6Б242. **К вопросу о возбуждении фосфоресценции инфракрасным излучением.** Curie Germaine. Contribution à l'étude de la stimulation de la phosphores-

cence par l'infra-rouge. «Ann. phys.», 1960, **5**, № 3-4, 365—408 (франц.)

6Б243. **Исследования некоторых фосфатных минералов в инфракрасной области.** Omori Keiichi, Seki Toshikazu. Infrared studies of some phosphate minerals. «Sci. Repts Tohoku Univ.», 1960, Ser. 3, **6**, № 3, 397—403 (англ.).—Изучены ИК-спектры ксенотима, монацита, апатита, пироморфита, вивианита и аутунита. Установлено, что полосы поглощения в области 3—6 μ в спектрах этих фосфатов обусловлены поглощением молекул $H_2O$. Широкая полоса поглощения при 10 μ обусловлена группой $PO_4^{3+}$, а ряд полос в области 13—16 μ — группой $UO_2^{2+}$. Показано, что форма и положение ИК-полос поглощения могут быть использованы для различения силикатных, фосфатных и сульфатных минералов. А. Штейнберг

6Б244. **Исследования кристаллического бензола в инфракрасной области. II. Относительные интенсивности.** Swenson Charles A., Person Willis B. Infrared studies of crystal benzene. II. Relative intensities. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 1, 56—64 (англ.).—Интенсивности полос поглощения тонких пленок поликристаллич. бензола измерялись и сравнивались с поглощением $\nu_{20}$ при 1036 *см*$^{-1}$. Наиболее сильными полосами спектра поглощения являются те, которые соответствуют разрешенным в газовой фазе переходам. Относительные интенсивности этих полос существенно отличаются от соответствующих относительных интенсивностей в газовой и жидкой фазах. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 13, 50990. Резюме авторов

6Б245. **Спектры комбинационного рассеяния поликристаллических твердых веществ.** Krishnamurti D. The Raman spectra of polycrystalline solids. «Proc. Indian Acad. Sci.», 1960, **A52**, № 1, 20—26 (англ.).—Рассмотрены эксперим. методы получения спектров комб. расс. поликристаллич. твердых в-в. Исследования, выполненные с поликристаллич. гипсом и кальцитом в виде тонкоизмельченных порошков, показали, что метод Разетти, основанный на использовании линии 2536,5 А и подавлении паразитного излучения с помощью фильтра из паров ртути, может применяться для получения четких спектров комб. расс. подобных в-в. Поликристаллич. характер изученных в-в не оказывает заметного влияния на их спектры комб. расс. А. Штейнберг

6Б246. **Интенсивность комбинационного поглощения в твердых телах.** Vratny F., Fischer R. B. The effect of absorbance on Raman intensities in solids. «Appl. Spectroscopy», 1960, **14**, № 3, 76—78 (англ.).—Для $Ca_3(PO_4)_2$, $Na_2CO_3$, $CaCO_3$, $KClO_3$, $K_2SO_4$, $SiO_2$ и их бинарных смесей показано, что интенсивность комбинационного поглощения является сложной функцией толщины образца, конц-ии и размера частиц в-ва излучающего спектр комб. расс. Интенсивность претерпевает ослабление вследствие комбинированного процесса поглощения и рассеяния. Е. Жураковский

6Б247. **О съемке спектров комбинационного рассеяния с кристаллических порошков.** Moser Heribert, Stieler Dieter. Über die Aufnahme der Raman-Spektren von Kristallpulvern. «Z. angew. Phys.», 1960, **12**, № 6, 280—288 (нем.).—Обсуждаются вопросы методики и эксперим. техники съемки спектров комб. расс. с кристаллич. порошков. Сконструирована спец. установка (ртутная дуга низкого давления, интеференционный фильтр, ионизационная регистрация спектров и др.), на которой различными методами снят спектр нафталина. Е. Жураковский

6Б248. **Некоторые новые наблюдения спектров поглощения, отражения и фотолюминесценции монокристаллов $PbJ_2$ при 4° К.** Nikitine Serge, Burckel Jacqueline, Biellmann Joseph, Reiss René. Sur quelques observations nouvelles concernant les spectres d'absorption, réflexion et photoluminescence de monocristaux de $PbI_2$ à 4° K. «C. r. Acad. sci.», 1960, **251**, № 7, 935—937 (франц.).—Для монокристаллич. пластинки $PbJ_2$ толщиной 0,04 μ обнаружены две полосы поглощения: 4943 и 4897 А; каждой из этих полос соответствует селективное отражение. В спектре фотолюминесценции этой пластинки наблюдались три полосы излучения: 4956, 5030 и 6700 А. В спектре поглощения пластинки толщиной 0,37 μ обнаружены полосы 4945, 4898 и 4859,5 А. Им также соответствовало селективное отражение. В спектре излучения этой пластинки имеются полосы 4960,5; 4976; 5010; 5076 и 6700 А. Показано, что спектры поглощения $PbJ_2$ при 4° К соответствуют обычному спектру этого кристалла. А. Штейнберг

6Б249. **Спектры поглощения анодных пленок окиси ниобия.** Graven W. M., Salomon R. E., Adams G. B., Jr. Absorption spectra of anodic niobium oxide films. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 3, 954—955 (англ.).—В области длин волн 2000—7000 А изучены спектры поглощения пленок $Nb_2O_5$ толщиной 0,075—0,75 μ. Длинноволновая граница поглощения найдена при 3500 А. Установлено, что в интервале длин волн 2750—3450 А закон Ламберта для пленок указанных толщин соблюдается. А. Штейнберг

6Б250. **Спектры поглощения метана и аммиака в твердом состоянии и льда в вакуумной ультрафиолетовой области.** Dressler K., Schnepp O. Absorption spectra of solid methane, ammonia, and ice in the vacuum ultraviolet. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 1, 270—274 (англ.).—Установлено, что спектры поглощения твердого аммиака и льда в вакуумной УФ-области смещены в сторону более высоких частот на 7000 *см*$^{-1}$ по сравнению со спектрами соответствующих газообразных в-в. Обсуждаются эффекты водородной связи в основных состояниях этих твердых в-в, а также природа возможных сил отталкивания в возбужденных состояниях. Спектры поглощения метана в газообразном и твердом состояниях оказались весьма сходными друг с другом. Резюме авторов

6Б251. **Спектры поглощения в вакуумной ультрафиолетовой области ксенона, криптона и аргона в твердом состоянии.** Schnepp O., Dressler K. Absorption spectra of solid xenon, krypton, and argon in the vacuum ultraviolet. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 1, 49—55 (англ.).—Спектры поглощения Xe, Kr и Ar при 4,2° К исследованы в области 1200—3500 А. В области 1510—1200 А твердый Xe имеет 4 полосы поглощения, три из которых отстоят менее чем на 800 *см*$^{-1}$ от атомных переходов. Твердый Kr имеет две полосы в области 1250—1200 А, отстоящих менее чем на 900 *см*$^{-1}$ от атомных переходов. Поглощение твердого Ar при длинах волн, бо́льших 1200 А, не обнаружено. Эксперим. результаты интерпретируются и обсуждаются на основе межатомных взаимодействий валентного типа в возбужденных состояниях. Сделан вывод, что спектры флуоресценции этих твердых в-в должны быть смещены в сторону меньших энергий на $\sim 1$ *эв.* Резюме авторов

6Б252. **Возбуждение и высокотемпературное поглощение KCl(Tl).** Patterson David A. Excitation and high-temperature absorption of KCl : Tl. «Phys. Rev.», 1960, **119**, № 3, 962—967 (англ.).—Оптические измерения проводились с кристаллами KCl, содержащими различные конц-ии Tl. Измерения поглощения проводилось вплоть до 560°, а спектры возбуждения люминесценции исследовались начиная от т-ры жидкого азота до 100°. На основании измерений сделан вывод, что у KCl(Tl) существуют по крайней мере 7 полос: три в области «*А*»-полосы и по две в областях «*В*»- и «*С*»-полос. Отмечается, что введение в KCl небольших кол-в Sr приводит к сдвигу границы собственного поглощения в сторону коротких длин волн. Резюме автора

6Б253. **Влияние колебаний на поляризацию флуоресценции молекулярных кристаллов.** McRae E. G.

A vibrational effect on the polarization of molecular crystal fluorescence. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 3, 932—933 (англ.).—На примере кристаллич. антрацена теоретически показано, что в случае слабого межмолекулярного взаимодействия в верхнем состоянии степень поляризации в той части спектра флуоресценции, которая отстоит на один соответствующий основному состоянию колебательный интервал от границы излучения, должна быть независимой от т-ры и равной степени поляризации соответствующей полосы поглощения. Хорошее соответствие теоретич. и эксперим. данных, по-видимому, указывает на то, что межмолекулярные колебания играют важную роль в определении поляризации флуоресценции. А. Штейнберг

**6Б254. Люминесценция вольфрамовокислого кадмия.** Klikorka J., Horák J., Gelikovský A. Lumiiszenz des Cadmiumwolframats. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 2, 388—393 (нем.; рез. русск.).—Наблюдалась зависимость интенсивности люминесценции (Л) от длины волны и положения максимума интенсивности Л различных препаратов $CdWO_4$. Препараты отличались способом приготовления (сухим и мокрым путем), т-рой, продолжительностью и атмосферой прокаливания и скоростью охлаждения. Кроме того, наблюдалось влияние примеси ионов $Mn^{2+}$ и $Cu^{2+}$. Л изученных кристаллов происходит вследствие отсутствия некоторых атомов кислорода в решетке или наличия ионов $Cd^{2+}$ в междоузлиях, $Mn^{2+}$ стабилизирует центры Л изученных препаратов, $Cu^{2+}$ понижает интенсивность Л. Ivo Frič

**6Б255. Люминесценция локализованных экситонов и обусловленная экситонами люминесценция галогенидов щелочных металлов.** Tomura Masao, Kaifu Yozo. Luminescence of localized excitons and exciton induced luminescence in alkali halides. «Suppl. Progr. Theoret. Phys.», 1959, № 12, 141—159 (англ.).—Анализ эксперим. результатов, относящихся к обусловленной экситонами люминесценции ионов $Tl^{+}$ в смешанных кристаллах KJ — TlJ, показал, что в чистом KJ экситон свободно мигрирует через кристалл. Однако изучение люминесценции KBr—KJ показало, что при добавлении ~15% KBr к KJ экситон из мигрирующего превращается в локализованный. Сделан вывод, что эффективная масса экситона в случае KJ должна быть велика. Изучение люминесценции чистого KJ, возбуждаемой облучением УФ-светом в области собственного поглощения, показало, что экситон мигрирует через кристаллич. решетку до тех пор, пока он не встречает примеси, которые возбуждаются и люминесцируют.

А. Штейнберг

**6Б256. Механизм образования *F*-центров в NaCl при γ-облучении.** Crawford J. H., Jr, Young F. W., Jr. Mechanism for the production of *F* centers in NaCl by irradiation with gamma rays. «J. Appl. Phys.», 1960, **31**, № 9, 1688—1689 (англ.).—Тонкие пластинки NaCl облучались γ-лучами $Co^{60}$ и затем подвергались травлению р-ром $HgCl_2$ в спирте (3 *г/л*). Затем путем измерений с оптич. микроскопом вычислялась конц-ия *F*-центров и устанавливалось положение дислокаций. На основании полученных данных сделан вывод, что *F*-центры, образующиеся путем испарения вакансий из дислокаций, составляют лишь незначительную часть всех возникающих при γ-облучении *F*-центров.

А. Штейнберг

**6Б257. Влияние давления на *M*-центры в кристаллах галогенидов щелочных металлов.** Minomura S., Drickamer H. G. Effect of pressure on the *M* center in alkali halide crystals, «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 1, 290—293 (англ.).—Изучено влияние давлений вплоть до 52 800 *атм* на *M*-полосы кристаллов NaCl, KCl, KBr и KJ, а также на $P_2$- и *N*-полосы KCl. С ростом давления максимумы полос смещаются в сторону более высоких частот. При фазовом переходе от гранецентр. к объемноцентр. структуре в случае KCl наблюдается синее смещение, а в случае KBr и KJ — красное. Предполагается, что это смещение обусловлено взаимным наложением эффектов сжатия и поляризуемости. Показано, что *M*-центр является несколько менее сжимаемым, чем *F*-центр. При указанном фазовом переходе наблюдается заметное увеличение интенсивности *M*-полосы в случае галогенидов калия.

Из резюме авторов

**6Б258. Активаторные центры в фосфорах на основе фторгерманата магния.** Kemeny G., Haake C. H. Activator center in magnesium fluorogermanate phosphors. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 3, 783—789 (англ.).—Исследованы $Mn^{4+}$-центры октаэдрич. симметрии в фосфорах на основе фторгерманата Mg. Определены спектры поглощения и излучения, а также температурная зависимость различных параметров. Поглощение обусловлено переходами с основного состояния $^4A_2$ на уровне $^4F_2$, $^4F_1$ и более высокие возбужденные состояния; в то же время обе полосы излучения, лежащие в красной области спектра, соответствуют переходам с расщепленного состояния $^4F_2$ в основное состояние. Электронная и колебательная структуры, температурная зависимость и кинетика излучения могут быть объяснены с помощью конфигурационной (нормальной) координатной схемы. Координата при этом связана с отклонениями от октаэдрич. симметрии.

Из резюме авторов

**6Б259. Электролюминофоры (Zn, Hg)S и (Zn, Cd, Hg)S.** Wachtel A. (Zn, Hg)S and (Zn, Cd, Hg)S electroluminescent phosphors. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 8, 682—688 (англ.).—Твердые р-ры (Zn, Hg)S, приготовленные путем обжига в трубках из плавленого кварца, обладают куб. структурой. При введении соответствующих кол-в Cu и коактиватора наблюдаются явления фото- и электролюминесценции. В качестве коактиваторов использовались галогены, Ga и In. В красной области спектра наблюдаются две полосы электролюминесценции, которые имеют иное происхождение, чем голубая и зеленая полосы излучения Cu, Cl в ZnS. Квантовый выход при этом такого же порядка, как и в случае ZnS(Cu, Cl), однако ширина полосы излучения примерно вдвое больше; красная электролюминесценция в основном приходится на ИК-область. HgS способствует сохранению куб. структуры тройных систем (Zn, Cd, Hg)S при условии, если отношение Cd : Hg не превышает некоторых пределов; при этом введение Cd вызывает усиление электролюминесценции.

Резюме автора

**6Б260. Электролюминесценция сульфида цинка, активированного медью. I.** Wendel G., Richter G. Zur Elektrolumineszenz der kupferaktivierten Zinksulfide. I. «Z. phys. Chem. (DDR)», 1960, **214**, № 6-4, 253—260 (нем.).—Образцы ZnS покрывались слоем Cu и отжигались в течение 1 часа при разных т-рах. При т-рах отжига ⩽ 200° наблюдалась слабая электролюминесценция, обусловленная поверхностным слоем CuS; при т-рах ~600° наблюдалась зеленая люминесценция, отнесенная к ZnO. При 300° Cu диффундирует в ZnS, что приводит к возникновению интенсивной голубой электролюминесценции, которая при 500—600° и определенной конц-ии сменяется зеленой. Сделан вывод, что Cu диффундирует в ZnS на катионные вакансии, проходя через междоузлия решетки.

Из резюме авторов

**6Б261. Рассмотрение экситонной структуры кристаллов галогенидов щелочных металлов методом ЛКАО.** Pappert R. A. LCAO treatment of exciton structure in alkali halide crystals. «Phys. Rev.», 1960, **119**, № 2, 525—532 (англ.).—Обсуждаются две модели, применяемые для описания поглощения света кристаллами галогенидов щел. металлов: «модель переноса заряда», в которой первичный процесс поглощения света сводится к переносу электрона от аниона галогена к катиону щел. металла, и модель «возбужде-

ния», в которой возбужденный *s*-электрон локализован у того же аниона, что и *p*-электронная дырка. В приближении Гайтлера — Лондона произведен расчет модели переноса заряда для кристалла NaCl. На основе полуколич. расчета структуры полос поглощения хлорида, бромида и йодида Na (в котором учитывается обмен только между возбужденным электроном и *p*-оболочкой соседних ионов) показано, что экситонная модель Оверхаузера (РЖХим, 1957, № 12, 40442) правильно описывает дублетную структуру полосы поглощения (если принять для интеграла перекрывания возбужденного электрона и дырки значение 0,1). Для силы осциллятора оптич. перехода в NaCl при этом получено значение 0,8. Т. Ребане

6Б262. **Экситоны и граница поглощения сульфида кадмия.** Thomas D. G., Hopfield J. J., Power M. Excitons and the absorption edge of cadmium sulfide, «Phys. Rev.», 1960, **119**, № 2, 570—574 (англ.).—При т-рах 20—300° K выполнены измерения в поляризованном свете при длинах волн вблизи 5000 A коэф. поглощения кристаллов CdS в области 10—300 $см^{-1}$. Изучение результатов, полученных при различных т-рах вблизи 70° K, показывает, что эксперим. значения поглощения согласуются с теоретическими, полученными в предположении об одновременном образовании экситона и поглощения фонона, когда обе частицы обладают небольшим волновым вектором. Это свидетельствует о том, что минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны CdS расположены в центре зоны Бриллюэна. Из резюме авторов

6Б263. **Температурная зависимость уровней энергии экситона в $Cu_2O$.** Hrivnák L'. Temperature dependence of energy levels of exciton in $Cu_2O$. «Чехосл. физ. ж.», 1960, **B10**, № 2, 160—161 (англ.).—Обнаружено, что первый терм желтой серии экситона в $Cu_2O$ существенно зависит от т-ры. Эту зависимость можно объяснить, принимая, что частота оптич. колебаний решетки $\omega = \omega_0(1 - \alpha T)$, где $\omega_0$ — частота оптич. колебаний при абс. нуле, $T$ — т-ра и $\alpha$ — постоянная. Расчет приводит к хорошему совпадению теории и эксперимента при $\alpha = 5{,}85 \cdot 10^{-4}$ *град*$^{-1}$. Зависимость $\omega$ от $T$ обусловлена зависимостью от $T$ постоянной решетки $a$ и упругих постоянных $c$. Теоретич. расчет $\alpha$ для KCl, для которого известна зависимость $a$ и $c$ от $T$, дал величину $10^{-4}$ *град*$^{-1}$, т. е. того же порядка, что и для $Cu_2O$. В. Нешпор

6Б264. **Об использовании данных рентгеновской спектроскопии при изучении энергетической структуры твердых тел.** Авербух Е. Д. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1960, № 16, 36—41 (рез. англ.).—Рассмотрены поляризационные эффекты, наблюдающиеся в решетке в момент, непосредственно предшествующий акту излучения, и в процессе излучения кванта рентгеновских лучей ионным кристаллом. Показано, что эти эффекты играют важную роль в определении относительных положений верхнего и нижнего уровней, принадлежащих различным ионам. А. Штейнберг

6Б265. **Теория рассеяния рентгеновских лучей многокомпонентными упорядоченными растворами.** Кривоглаз М. О., Тихонова О. О. Теорія розсіяння рентгенівських променів богатокомпонентними впорядкованими розчинами. «Укр. фіз. ж.», 1960, **5**, № 2, 158—173 (укр.; рез. русск., англ.).—Теоретически исследована зависимость интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей частично упорядоченными многокомпонентными твердыми р-рами от параметров распределения компонентов по различным узлам решетки. Более подробно рассмотрены решетки типа β-латуни, для которых интенсивность диффузного рассеяния выражена через степень дальнего порядка и энергию упорядочения. Специально рассматривается случай кристаллов, в которых одна подрешетка занята одинаковыми атомами, а другая занята атомами двух сортов (типа $Fe_3Al$, NaKCl). В. Нешпор

6Б266. **Удельное электрическое сопротивление монокристаллического и жидкого висмута.** Hurle D. T. J., Weintroub S. The electrical resistivity of monocrystalline and liquid bismuth. «Proc. Phys. Soc.», 1960, **76**, № 1, 163—165 (англ.).—При 20—300° измерено уд. электрич. сопротивление ϱ Bi высокой чистоты. Уд. сопротивление монокристаллич. Bi ϱ(кр.) при постоянной т-ре линейно зависит от $\cos^2\psi$ ($\psi$ — ориентация кристаллов, угол между направлением измерения и тригон. осью). При 100° ϱ(кр.) равно $186{,}1 \pm 2{,}0$ для $\psi = 0$ и $144{,}6 \pm 1{,}7$ *μом см* для $\psi = 90°$. Температурный коэф. при 0—100° для $\psi = 0$ равен $448 \cdot 10^{-5}$ град$^{-1}$, для $\psi = 90°$ $468 \cdot 10^{-5}$ град$^{-1}$. Найдено, что при 271° ϱ жидкого Bi равно $128{,}05 \pm 0{,}80$ *μом см*. Изменение ϱ при плавлении ϱ(жидк.)/ϱ(крист.) для $\psi = 0$ равно $0{,}349 \pm 0{,}005$, для $\psi = 90°$ $0{,}467 \pm 0{,}007$ *μом см*. В. Штерн

6Б267. **Вклад оптического рассеяния в электрическое сопротивление гидрида циркония.** Bickel Paul W., Berlincourt Ted G. Optical mode scattering contribution to electrical resistivity in zirconium hydride. «Phys. Rev.», 1960, **119**, № 5, 1603—1604 (англ.).—Измерено электросопротивление двух гидридов циркония: гранецентр. куб. $ZrH_{1,44}$ и тетраэдрич. $ZrH_{1,96}$ при т-рах 1,2—400° K. Обнаружено значительное рассеяние электронов проводимости на оптич. фононах при т-рах выше ~200° K. Проводимость гидридов выше, чем у чистого циркония, и тем больше, чем состав его ближе к стехиометрич. $ZrH_2$. Е. Жураковский

6Б268. **Замечание об электромагнитных свойствах обычных металлов.** Nakajama Sadao. A note on the electromagnetic response of normal metals. «Progr. Theoret. Phys.», 1960, **23**, № 4, 694—699 (англ.).—Формализм поперечной проводимости применен к простейшему случаю — к газу свободных электронов. Показано, что применяемая теория предсказывает такой же крайне аномальный скин-эффект, как и обычный метод (Reuter G. E. H., Sondheimer E. H., Proc. Roy. Soc., 1948, **A195**, 336). Показано также, что отклонение от правила оптич. суммы в этом случае сводится к диамагнетизму по Ландау. Резюме автора

6Б269. **Полупроводники и инфракрасная спектроскопия.** Smith R. A. Seminconductors and infrared spectroscopy. «Optica acta», 1960, **7**, № 2, 137—157 (англ.; рез. франц., нем.).—Обзор. Библ. 53 назв.

6Б270. **К вопросу об изучении взаимодействия меди и сурьмы в германии.** Потемкин А. Я., Потапов В. И. «Физ. твердого тела», 1960, **2**, № 8, 1846—1848.—Методом измерения подвижности ионов примесей изучали поведение меди в чистом и легированном сурьмой Ge. Исследование проводили на монокристаллах чистого Ge *n*-типа с конц-ией носителей тока $10^{14}$ $см^{-3}$ и монокристаллах Ge, легированного сурьмой ($10^{17}$ *атом*/$см^3$). Вычислены подвижность ионов меди, а также коэф. диффузии меди в Ge. Атомы меди в Ge заряжены отрицательно. Легирование сурьмой понижает подвижность меди при т-рах < 600°. Предполагается, что при т-рах < 600° возможно хим. взаимодействие между медью и сурьмой в монокристаллах Ge при их конц-иях, меньших предела растворимости. Б. Туровский

6Б271. **Изменение работы выхода окисных полупроводников при введении добавок.** Еникеев Э. Х., Марголис Л. Я., Рогинский С. З. «Докл. АН СССР», 1960, **130**, № 4, 807—809.—Исследовано влияние модифицирующих добавок на работу выхода электронов (φ) из окисных полупроводников NiO, CuO и ZnO. φ определяли при помощи измерений контактной разности потенциалов методом вибрирующего конденсатора с использованием ячейки, обеспечивающей тождественные условия тренировки и измерений для сравниваемых образцов. Введение $LiO_2$ в NiO, CuO и ZnO приводит к значительному уменьшению φ. Осо-

бенно резкие изменения φ наблюдаются при малых конц-иях добавки. На основании сопоставления результатов измерения φ с литературными данными по изменению электропроводности этих же окислов при введении в них $Li_2O$ авторы приходят к выводу, что катион $Li^+$ на поверхности изученных полупроводников является донором, а в объеме — акцептором электронов. Для ZnO найдены еще более резкие изменения φ при введении $Na_2O$ и $Cs_2O$. Установлено, что введение $Fe_2O_3$ и $Cr_2O_3$ в CuO вызывает уменьшение φ, а введение $ThO_2$ и $ZnSO_4$ в ZnO и MgO и $Fe_2O_3$ в NiO приводит к увеличению φ соответствующих полупроводников. Авторы считают, что для изученных систем между объемными и поверхностными электрич. свойствами модифицированных полупроводников нет простой зависимости. М. Сахаров

6Б272. **Инфракрасное поглощение и валентная полоса антимонида индия.** Gobeli G. W., Fan H. Y. Infrared absorption and valence band in indium antimonide, «Phys. Rev.», 1960, 119, № 2, 613—620 (англ.).— При т-рах, близких к т-ре жидкого гелия, изучено ИК-поглощение вырожденных образцов InSb *n*- и *p*-типа при различных конц-иях носителей. Установлено, что поглощение образцов *p*-типа при энергиях фотонов, бо́льших ширины запрещенной зоны, зависит от конц-ии дырок. Полученные результаты показывают, что валентная полоса искривлена и что энергия при $k = 0$ очень близка к максим. энергии полосы. Отмечен скачок поглощения образцов *n*-типа, исходя из которого получена оценка эффективной массы легких дырок в $\sim 0{,}012\ m$. Длинноволновое поглощение образцов *p*-типа обусловлено переходами между валентными полосами. Резюме авторов

6Б273. **Влияние отжига в вакууме и парах серы на структуру монокристаллов CdS.** Böer K. W., Gutjahr H., Hornung H. Zum Einfluß einer Temperung im Vakuum und Schwefeldampf auf die Realstruktur von CdS-Einkristallen, «Z. Phys.», 1960, 159, № 5, 495—504 (нем.).—Исследована спектральная кривая фотопроводимости монокристаллов CdS, освещавшихся естественным светом при комнатной т-ре и при —180°, а также температурный ход кривой фотопроводимости весьма чистых монокристаллов CdS в зависимости от предварительной обработки (отжиг в вакууме при 300—350° или в парах серы при 700—750° и давл. 6—8 *атм*). После отжига в вакууме в CdS образуются 3 группы уровней захвата, которые отстоят от зоны проводимости на 0,35; 0,45 и 0,55 *эв*. Резюме авторов

6Б274. **Исследования на пленках Cs—Sb.** Kunze Claus. Untersuchungen an Cs—Sb-Schichten. «Ann. Phys. (DDR)», 1960, 6, № 1-2, 89—106 (нем.).—Проведены измерения электропроводности σ, пропускания *D*, коэф. преломления *n*, поглощения α, внешнего и внутреннего фотоэффектов на пленках CsSb и $Cs_3Sb$ в зависимости от т-ры и адсорбции кислорода при вакууме $10^{-6}$ *мм* рт. ст. Определены значения энергетич. скачков между возбужденными уровнями и зоной проводимости для CsSb и $Cs_3Sb$ (соответственно 0,63; 0,53 и 0,98; 0,3 *эв*). *D* изучено для фотонов с энергией (ε) 0,5—2,0 *эв* при 200 и 290° К. Для $Cs_3Sb$ *D* возрастает с уменьшением ε, обнаруживая несколько максимумов в длинноволновой области спектра. Температурная зависимость *D* для CsSb примерно такая же, как для $Cs_3Sb$. Исследовано влияния адсорбции кислорода в процессе формирования пленок $Cs_3Sb$ на внутренний фотоэффект. Л. Андреев

6Б275. **Влияние распада раствора на электросопротивление сплавов.** Harrison W. A. The effect of solute precipitation on the resistivity of alloys. «Acta metallurg.», 1960, 8, № 3, 168—171 (англ.; рез. франц., нем.).—В приближении свободных электронов найдено выражение для изменения электросопротивления ϱ на начальных стадиях распада твердого р-ра (ТР) в зависимости от числа атомов растворенного металла в скоплении. Уменьшение ϱ при распаде ТР обусловлено уменьшением поперечного сечения рассеяния на каждый растворенный атом. Внутренние напряжения, возникающие при распаде ТР, влияют на эффективную валентность атомов в решетке ТР и могут приводить вначале к повышению ϱ и появлению максимума на кривой электросопротивления. В. Нешпор

6Б276. **К вопросу об изучении диэлектрических свойств систем BaO — $TiO_2$.** Schwarzbach Jiří. Příspěvek ke studiu dielectrických vlastností soustavy BaO — $TiO_2$. «Silikáty», 1960, 4, № 3, 218—225 (чешск.; рез. русск., нем.).—Описано исследование системы BaO — $TiO_2$, содержащей 66,7—85,5 мол.% $TiO_2$; приведена методика приготовления образцов керамич. материалов и кривые диэлектрич. проницаемости, температурного коэф. ёмкости и тангенса угла диэлектрич. потерь в зависимости от состава материала. Показано присутствие $BaTi_4O_9$ и $BaTi_3O_7$. Подтверждено, что в керамич. материалах системы BaO — $TiO_2$, обжигаемых при 1300°, соединение $Ba_2Ti_9O_{20}$ не образуется. Из резюме автора

6Б277. **Диэлектрические постоянные кристаллических порошков на микроволновых частотах.** Pradhan B. P., Gupta R. C. Dielectric constants of crystalline powders at microwave frequencies, «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 7, B229—B232 (англ.).—Методом стоячей волны измерены в области волн 10 *см* диэлектрич. постоянные NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ. Оценена роль электронного, ионного и ориентационного факторов в поляризуемости. Е. Жураковский

6Б278. **О характере частотной и температурной зависимости ε и tg δ поликристаллических образцов в системе ZnO — $TiO_2$.** Кузнецов А. А. «Ж. техн. физ.», 1960, 30, № 9, 1087—1094.—В работе анализируется зависимость диэлектрич. проницаемости и тангенса угла диэлектрич. потерь от частоты и т-ры поликристаллич. образцов в системе ZnO—$TiO_2$ при различном соотношении входящих в систему компонентов. Приводится оценка величины энергии активации для ионов, участвующих в электропроводности и релаксационных процессах. Резюме автора

6Б279. **Диэлектрические потери в $NiSO_4 \cdot 6H_2O$.** Родионова Н. А. В сб. «Физика диэлектриков». М., АН СССР, 1960, 203—210.—На основании данных исследования кристаллогидратов гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$) и $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ установлено наличие тепловой ориентационной поляризации в этих кристаллах. Существование двух максимумов в температурной зависимости tg δ для $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ связано с наличием двух различно закрепленных групп молекул воды в структуре этого кристалла. Расчет процента релаксирующих молекул воды показал, что релаксация возможна только в местах разрыхления решетки. Кроме того, обнаружено значительное различие в абс. величине tg δ и ε для образцов, перпендикулярных и параллельных главной оси кристалла; последнее обстоятельство может быть следствием проявления анизотропии кристаллов $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Из резюме автора

6Б280. **Пьезоэлектрические свойства кристаллов канкринита.** Копцик В. А. В сб. «Физика диэлектриков». М., АН СССР, 1960, 211—214.—Обзорный доклад. Библ. 10 назв.

6Б281. **Образование домена и движение доменной стенки в сегнетоэлектрическом монокристалле.** Мерц В. В сб. «Физика диэлектриков». М., АН СССР, 1960, 286—289. Дискус., 307—313.—Перевод. см. РЖХим, 1956, № 15, 46223.

6Б282. **Исследование магнитной восприимчивости некоторых ванадиевых и титано-цезиевых квасцов в интервале температур 300—100° К.** Dutta-Roy S. K., Chakravarty A. S., Bose A. Studies on the magnetic susceptibility of some $V^{3+}$ alums and $Ti^{3+}$ caesium

alum in the range 300° K to 100° K. «Indian J. Phys.», 1959, 33, № 11, 483—497 (англ.).—С применением усовершенствованных весов Кюри исследованы магнитные восприимчивости четырех видов квасцов V(3+) и одного вида квасцов Ti(3+) — Cs в интервале т-р 300—100° K. Составы исследованных квасцов: $VNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $VRb(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $VTl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $VCs(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Все исследованные образцы следуют закону Кюри в форме $P_f^2 = AT + B$, где $P_f^2$ — квадрат эффективного момента. Величина $P_f^2$ во всех случаях квасцов V(3+) несколько меньше чисто спинового значения (на 8—12%). У квасцов Ti(3+) — Cs величина $P_f^2$ на 5% при комнатной т-ре и на 9% при 100° K меньше чисто спинового значения. Анализ полученных данных и сравнение с прежними измерениями показывает, что на температурные изменения $P_f^2$ должны влиять температурные изменения расщепления уровней под действием кристаллич. электрич. поля куб. симметрии, а также изменение распределения заполненности близко лежащих уровней. В исследованном интервале т-р эти факторы, однако, не могут нарушить линейной зависимости $P_f^2$ от $T$. А. Кикоин

**6Б283. Изучение дефектов в окиси магния методом спинового резонанса.** Wertz John E., Auzins Peteris, Griffiths J. H. E., Orton John. Spin resonance studies of defects in magnesium oxide. «Disc. Faraday Soc.», 1959, № 28, 136—141. Discuss., 207—222 (англ.).—При изучении электронного резонанса на кристаллах MgO после облучения УФ-светом или рентгеновскими лучами при различных т-рах обнаружены новые виды дефектов. Один из них представляет собой ион $X_2^-$ с осью вдоль направления [110]; он возникает при удалении электрона из галогенид-иона на оставшейся в этом месте дырке. Эти центры, названные авторами $H$-центрами, не являются $F$- или $V_1$-центрами. Предложены модели для двух типов $H$-центров. М. Зарипов

**6Б284. Парамагнитный резонанс иона $Gd^{3+}$ во фторидах при тетрагональной симметрии кристаллического поля.** Sierro Jérôme, Lacroix Roger. Résonance paramagnétique dans des fluorines de l'ion Gd+++ soumis à un champ cristallin tétragonal. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 15, 2686—2687 (франц.).—Окружение ионов металла в $CaF_2$ имеет куб. симметрию; однако при внедрении на место ионов $Ca^{2+}$ ионов $Gd^{3+}$ вблизи части ионов $Gd^{3+}$ в междоузлии кристалла появляется дополнительный ион $F^-$, компенсирующий заряд иона $Gd^{3+}$. Поле кристалла на таких ионах приобретает тетрагон. симметрию, с осью вдоль одной из куб. осей кристалла. На частоте 9200 *Мгц* изучен спектр ионов $Gd^{3+}$ в таком окружении. Уровень $^8S$ ионов $Gd^{3+}$ в тетрагон. поле расщепляется на 4 крамерсовых дублета; интервалы между ними определены по наблюдавшимся спектрам: $E_{3/2} - E_{1/2} = 0{,}270$, $E_{5/2} - E_{3/2} = 0{,}572$, $E_{7/2} - E_{5/2} = 0{,}939$ *см*$^{-1}$. Судя по интенсивности спектров, до термообработки 60% ионов имели кубическое, 40% — тетрагон. окружение; после 4-часового прогрева кристалла при 1000° уже 90% ионов имели тетрагон. окружение за счет миграции ионов $F^-$ к ионам $Gd^{3+}$. К. Валиев

**6Б285. Анизотропия фактора Ланде иттербия в галлате типа граната.** Ayant Yves, Thomas Jean. Anisotropie du facteur de Landé de l'ytterbium dans un gallate du type grenat. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 15, 2688—2690 (франц.).—Ближайшее окружение ионов $Yb^{4+}$ в галлате типа граната, состоящее из восьми атомов O, имеет приблизительно куб. симметрию, но определенный по спектрам парамагнитного резонанса $g$-фактор анизотропен: $g_x = 3{,}60$, $g_y = 2{,}85$, $g_z = 3{,}73$. Рассчитаны $g$-факторы с учетом отклонений симметрии окружения от кубической (4 атома O расположены ближе других четырех). Рассчитанные $g$-факторы ($g_x = 3{,}62$, $g_y = 2{,}86$, $g_z = 3{,}78$) близки к определенным из опыта. К. Валиев

**6Б286. Парамагнитный резонанс четырехвалентного $Pa^{231}$.** Axe John D., Kyi Rutao, Stapleton H. J. Paramagnetic resonance in tetravalent $Pa^{231}$. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 4, 1261 (англ.).—При 4,2° K на частоте 9457 *Мгц* обнаружен изотропный спектр ионов $(Pa^{231})^{4+}$, входивших в качестве примеси в $Cs_2ZrCl_6$. Спектр состоит из четырех сверхтонких компонент ($S = 1/2$, $I = 3/2$). Судя по положению линий, $|g| = 1{,}14$, $|A| = 0{,}0529$ *см*$^{-1}$. При 77° K спектр не обнаруживается. Парамагнетизм иона $Pa^{4+}$ обусловлен одним $5f$-электроном. К. Валиев

**6Б287. Интенсивность электронного спинового резонанса в анизотропных веществах.** Bleaney B. Electron spin resonance intensity in anisotropic substances. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 75, № 4, 621—623 (англ.).—При наблюдении резонанса на порошках анизотропных кристаллов на форму линии, кроме анизотропии $g$-фактора, влияет зависимость вероятностей дипольных переходов от ориентации переменного поля относительно осей кристалла. С целью учета этого эффекта теоретически вычислены вероятности дипольных переходов для кристалла осевой симметрии ($g_x = g_y \neq g_z$), без тонких и сверхтонких расщеплений, при произвольной ориентации постоянного и переменного полей. Рассматриваются переменные поля линейной и круговой поляризации. При анализе полученных ф-л выяснен характер анизотропии вероятностей дипольных переходов. К. Валиев

**6Б288. Антиферромагнитная структура CrN.** Corliss L. M., Elliott N., Hastings J. M. Antiferromagnetic structure of CrN. «Phys. Rev.», 1960, 117, № 4, 929—935 (англ.).—Выбор CrN (структура типа NaCl) обусловлен сильным ковалентным взаимодействием Cr—N. Соединение CrN получено азотированием порошка Cr в токе $NH_3$ при 1100°. Измерением магнитной восприимчивости установлено наличие точки Нееля при 0°. На основании анализа порошковых нейтронограмм, полученных при т-рах комнатной и жидких азота и водорода, а также рентгеновского анализа образцов установлено, что в парамагнитном состоянии CrN обладает структурой типа NaCl с $a$ 4,13 A; переход в антиферромагнитное состояние сопровождается ромбич. искажением решетки (при т-ре жидкого азота $a$ 5,757, $b$ 2,964, $c$ 4,131 A); расположение спинов в антиферромагнитном состоянии характеризуется магнитным упорядочением 4-го рода (коллинеарный антиферромагнетизм; из 12 спинов, ближайших к данному, 6 параллельны и 6 антипараллельны последнему, а из 6 во 2-й координационной сфере 4 антипараллельны и 2 параллельны; спины образуют сдвоенные ферромагнитные полоски, параллельные $(110)_{куб}$ с направлением спинов $[110]_{куб}$); искажение структуры выражается в смещении атомов Cr вдоль оси $x$ на величину $\Delta x = 0{,}073$ A и атомов N на $\Delta x = -0{,}13/4$ x; это смещение приводит к увеличению расстояния между сдвоенными ферромагнитными плоскостями на 10% и к такому же уменьшению расстояния между антиферромагнитными плоскостями; магнитный момент атома Cr 2,36 $\mu_B$. Развивается представление о магнитных пространственных группах, которые сводятся к 1651 шубниковской группе антисимметрии. Р. О.

**6Б289. Сверхпарамагнетизм микрокристаллов γ-$Fe_2O_3$.** Knappwost A., Stein H.-D. Der Kollektivparamagnetismus von mikrokristallinem γ-$Fe_2O_3$. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 2, 321—326 (нем.).—Исследованы магнитные свойства мелких частиц с линейными размерами ~50 A. Описаны установка и методика получения частиц путем окисления паров $Fe(CO)_5$ при т-рах 280—600°. Измерение восприимчивости этих частиц в широком температурном интерва

ле показало, что, вопреки теории Клейна и Смита (Klein M. J., Smith R. S. «Phys. Rev.», 1950, 79, 214), намагниченность насыщения $\gamma$-$Fe_2O_3$ не зависит от т-ры. Электронномикроскопич. измерения показали, что размер частиц не зависит от т-ры, при которой проводилось окисление. Наоборот, спонтанная намагниченность и восприимчивость падают при уменьшении т-ры окисления, что связывается с увеличением искажений решетки. Сделан вывод, что рост числа искажений решетки приводит к более полной антиферромагнитной компенсации подрешеток. Г. Кринчик

6Б290. **О влиянии подвижности протонов на ширину линии ядерного магнитного резонанса в кристаллах.** Александров И. В., Корст Н. Н., Соколов Н. Д. «Оптика и спектроскопия», 1960, 8, № 4, 575—577.—Судя по остаточной энтропии льда, протоны во льду расположены беспорядочно по положениям равновесия в водородных мостиках. Измеряя ход 2-го момента линии протонного резонанса во льду, можно узнать, является ли распределение протонов во льду статическим или протоны переходят из одного положения равновесия в другое. В случае, если верна модель с переходами протонов, можно различить, являются ли переходы классическими или квантовыми (туннельными) (в этих случаях вычисленные пределы 2-го момента при $T \to 0$ соответственно равны 25 и 20 $э^2$). Из-за отсутствия эксперим. данных вывод о типе переходов пока не сделан. Произведен также расчет 2-го момента протонной линии для кристалла карбоновой к-ты, состоящего из димерных молекул, соединенных водородной связью. К. Валиев

6Б291. **Времена корреляции, ширина линий и поперечная релаксация спин-систем в твердых телах.** Kaplan Jerome I. Correlation times, line widths, and cross relaxation of spin systems in solids. «Amer. J. Phys.», 1960, 28, № 5, 491—494 (англ.).—С точки зрения понятия функции корреляции теоретически получены общие ф-лы для вычисления ширины линии парамагнитного резонансного поглощения (электронного или ядерного) и времени поперечной релаксации в твердых телах. В обоих случаях результаты представлены в виде преобразования Фурье от функции корреляции. Развитая теория формы линии применима в случае любого локального гамильтониана. А. Леушин

6Б292. **Проблемы генезиса кристаллов. Теоретические и промышленные аспекты.** Kern R., Gindt R. Problèmes de cristallogénèse aspects théoriques et aspects industriels. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 8-9, 1465—1475 (франц.).—Доклад на конференции Хим. об-ва в Нанси, состоявшейся 12 мая 1960 г. Э. Г.

6Б293. **Рост монокристаллов меди.** Kemsley D. S. Growth of single crystals of copper. «Nature (Engl.)», 1960, 186, № 4718, 33 (англ.)

6Б294. **Рост монокристаллов меди.** Andrade E. N. da C. Growth of single crystals of copper. «Nature (Engl.)», 1960, 186, № 4724, 540 (англ.).—Замечание к статье Кемсли (см. реф. 6Б293), в котором автор указывает на свою более раннюю статью по данному вопросу (РЖХим, 1958, № 1, 1093). Э. Г.

6Б295. **Получение монокристаллических пленок меди при низких температурах.** Yelon Arthur, Hoffman R. W. Production of single-crystal copper films at low temperatures. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 9, 1672—1674 (англ.)

6Б296. **Выращивание монокристаллов металлов методом рекристаллизации.** Макогонов В. Е. «Тр. Пржевальского пед. ин-та», 1957 (1958), вып. 5, 15—18

6Б297. **Получение бездислокационных кристаллов германия.** Okkerse B. Het maken van dislocatievrije germaniumkristallen. «Philips techn. tijdschr.», 1959, 21, № 11, 336—341 (гол.)

6Б298. **Рост монокристаллических образований кремния на кремниевом основании.** Mark Albert. Growth of single crystal silicon overgrowths on silicon substrates. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 6, 568—569 (англ.).—Показано, что восстановление $SiCl_4$ водородом приводит к образованию на кремниевом основании слоя кристаллич. Si с упорядоченной структурой, непрерывно продолжающей структуру основания. Электронографич. исследование подтверждает высокое качество полученных указанным способом монокристаллич. слоев. По мнению автора, процесс получения подобных монокристаллич. слоев представляет практич. интерес для электроники и полупроводниковой техники. Перечислены возможные приложения. А. Левин

6Б299. **Выращивание больших монокристаллов металлов для нейтронографического исследования.** Modrzejewski A., Buras B., Czarnecki R. Züchtung von großen Metall-Einkristallen für Neutronenbeugung. «Kerntechnik», 1960, 2, № 5, 153—157 (нем.).—Описаны две печи для выращивания монокристаллов Al, Cu, Pb и Zn диам. 40—50 и длиной 100—150 *мм* по Бриджмену и выращивания ориентированных плоских монокристаллов по методу Чалмерса. В первом методе неориентированные монокристаллы получают в эвакуированном кварцевом тигле, помещенном в трубчатую печь с двухсекционной обмоткой. Печь при помощи редуктора поднимают вверх со скоростью 1—10 *см/час*, в результате чего достигают нужной скорости охлаждения расплава в тигле. Во втором методе монокристаллы получают в горизонтальных лодочках с монокристаллом-затравкой, имеющим известную ориентировку. Методом обратной съемки Лауэ находят кристаллографич. оси и плоскости неориентированных цилиндрич. заготовок и затем их разрезают фрезой вдоль нужной кристаллографич. плоскости. Полученные плоскости травят и электрополируют. Ориентированные пластины только травят. В результате получают кристаллографич. плоскости с мозаичностью 1—20′. А. Лошманов

6Б300. **Введение примеси при эпитаксическом росте кремния.** Glang R., Kippenhan B. W. Impurity introduction during epitaxial growth of silicon. «IBM J. Res. and Developm.», 1960, 4, № 3, 299—301 (англ.).—Исследована возможность совместного осаждения необходимой примеси (Пр) и Si в процессе диспропорционирования йодида кремния. Некоторые элементы III и V групп (B, P, As и Sb) регулируемой конц-ии могут быть введены в эпитаксич. слои кремния во время роста. Введение Пр в реакционную трубку производилось двумя путями: 1) загружением зонного источника трубки кремнием высокой чистоты и незначительным кол-вом выбранной Пр; 2) использованием в качестве источника Пр сплавов на основе кремния с известной конц-ией Пр. Конц-ия Пр в осажденном Si определялась по уд. сопротивлению и по измерениям эффекта Холла. Осадки обычно содержали конц-ии Пр, пропорциональные кол-ву Пр, введенной в область источника. Этому способствует то, что выбранные составляющие одной и той же хим. природы, их свободные энергии изменяются с т-рой подобным образом. А. Кралина

6Б301. **Получение монокристаллов ферритов по методу Вернейля.** Elbinger G. Herstellung von Ferriteinkristallen nach dem Verneuil-Verfahren. «Exptl. Techn. Phys.», 1959, 7, № 5, 193—208 (нем.)

6Б302. **Самопроизвольные и вынужденные ориентации при росте монокристаллов ферритов.** Rösler Ulrich, Elbinger German. Freiwillige und erzwungene Wachstumsorientierung bei der Züchtung von Ferriteinkristallen. «Ann. Phys.», (DDR), 1960, 6, № 5—6, 236—240 (нем.)

6Б303. **Высокое давление и синтетические алмазы.** Wentorf R. H. Hochdruck und künstliche Diamanten. «Chem. Techn.», 1960, 12, № 9, 531—533 (нем.)

6Б304. **Рост монокристаллов титаната бария по методу сплавления с хлоридом бария в качестве флю-**

са. Ваку Сигэру. «Кэнкю дзицуёка хококу, Electr. Commun. Lab. Techn. J.», 1959, 8, № 6, 940—945 (японск.)

6Б305. **Рост арсенида галлия с помощью горизонтальной зонной плавки.** Richards J. L. Growth of gallium arsenide by horizontal zone melting. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 3, 600—603 (англ.).—Подробно описана печь, предназначенная для выращивания кристаллов AsGa размером 1,5 *см* в поперечнике и длиной 23 *см*. Скорость зонного прохода была постоянной для каждого кристалла и менялась от опыта к опыту от 1,25 до 5 *см/час*. Выращивание кристаллов производилось как с зародышем, ориентированным по ⟨111⟩, так и без него. По данным изучения краевых дислокаций и с помощью оптич. метода определены совершенство и полярность выращенных кристаллов. Контроль термич. условий производился по просмотру декантированной поверхность раздела жидкость — твердая фаза. Ямки травления обнаруживались на гранях {111}. Не обнаружена связь между легкостью роста, кристаллич. совершенством и предпочтительным ростом в направлении ⟨111⟩. При тщательном контроле и регулировании термич. условий плотность дислокаций может быть уменьшена до очень низкого порядка (10 и $10^2$ дислокаций на 1 $см^2$) по сравнению с плотностью дислокаций в Ge. А. Кралина

6Б306. **Гидротермальный рост кристаллов кварца и образование тяжелой спекшейся массы.** Taki Sadao. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 1, 60—63, A 2 (японск.; рез. англ.)

6Б307. **Кристаллография превращения кубической формы в ромбическую для сплава AuCu.** Smith R., Bowles J. S. The crystallography of the cubic to orthorhombic transformation in the alloy AuCu. «Acta metallurg.», 1960, 8, № 7, 405—415 (англ.; рез. франц., нем.)

6Б308. **Инициирование скольжения в сплаве кремний — железо.** Holden J. The initiation of slip in silicon — iron. «Acta metallurg.», 1960, 8, № 7, 424—430 (англ.; рез. франц., нем.)

6Б309. **Многократные двойники роста в монокристаллах $BaTiO_3$.** De Vries R. C. Multiple growth twinning in $BaTiO_3$ single crystals. «Amer. Mineralogist», 1960, 45, № 7-8, 852—861 (англ.)

6Б310. **Спайность двуокиси урана.** Rabins R. G., Baldock P. J. Uranium oxide cleavage. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 4, 228 (англ.).—Ранее отмечалось (РЖХим, 1960, № 5, 18665), что кристаллы синтезированной $UO_2$ спайностью не обладают, а имеют раковистый и иногда плоскостной излом. Однако исследование авторов показало, что наряду с иногда встречающимся раковистым изломом кристаллы $UO_2$ имеют общую тенденцию к плоскостной спайности. Расщепление по спайности достигалось механич. путем или в результате самораспада при контролируемом окислении от $UO_2$ до $UO_{2,05}$. Рентгенографич. изучение (метод Лауэ, обратная съемка) поверхностей плоскостной спайности показало, что во всех случаях эти поверхности были плоскостями {111}. Микроскопич. исследование плоскости (111), образованной в результате самораспада, показало наличие в кристалле трех рядов трещин, ориентированных друг к другу под углом 60°. Отмечается, что спайность $UO_2$ по (111) не является неожиданной, поскольку $UO_2$ имеет гранецентр. куб. решетку типа $CaF_2$, которой свойственна спайность по {111}. А. Черепанов

6Б311. **Некоторые свойства кристаллов сульфида цинка, выращенных из расплава.** Addamiano Arrigo, Aven Manuel. Some properties of zinc sulfide crystals grown from the melt. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 1, 36—39 (англ.).—Проведено рентгенографич. исследование кристаллов гексагон. ZnS (I), полученных охлаждением расплава ZnS в атмосфере Ar. Установлено, что кристаллы I, выращенные из расплава обладают большой устойчивостью: при длительном нагревании от 700 до 1500° они не переходят в куб. форму, как это наблюдалось для природных кристаллов I и для кристаллов, выращенных при выпаривании. Найдено, что для кристаллов, полученных из расплава, точка превращения находится при > 1150°. Подобная устойчивость полученных кристаллов объясняется, по-видимому, их высокой чистотой. С. Рыкова

6Б312. **Микромозаичная картина в монокристаллах хлорида калия, содержащего хлорид бария.** Ewles J., Dawson J. B. Micromosaic patterns in single crystals of potassium chloride containing barium chloride. «Nature (Engl.)», 1960, 186, № 4722, 381—382 (англ.).—Монокристаллы KCl, содержащие $BaCl_2$ в конц-ии $5 \cdot 10^{-5}$—$10^{-2}$ атомов Ba на 1 атом K, выращены по методу Киропулоса. Микрофотографий с кристаллов с конц-ией $5 \cdot 10^{-4}$ атомов Ba на 1 атом K показывают сетки линий длиной 5—10 μ. Чистые кристаллы не показывают такой картины. Предложены два возможных объяснения микрокартин: либо это дислокационная сетка, производимая добавлением $BaCl_2$, либо в чистом кристалле также есть сетка дислокационных линий, но она обнаруживается только после декорирования примесью. Иногда микрофотографии показывают отпечаток пустот глубиной < 5 μ и длиной в несколько сотен μ. Полагают, что эти пустоты зарождаются из-за уменьшения термич. напряжений или напряжений, вызванных относительно высоким содержанием примеси. Пустоты не исчезают при продолжительном отжиге. А. Кралина

6Б313. **Двойникование и излом монокристаллов железа с 3%-ным содержанием кремния.** Hull D. Twinning and fracture of single crystals of 3% silicon iron. «Acta metallurg.», 1960, 6, № 1, 11—18 (англ.; рез. франц., нем.).—Тонкие, вытянутые по [001] монокристаллы Fe, содержащие 3% Si, подвергались напряжению при —196°; при этом образовывались двойники по четырем основным направлениям: $(\bar{1}21)$, $(1\bar{2}1)$ и (121). Изучаются морфология двойников и их свойства; установлено, что свободная поверхность одного из двойниковых индивидуумов всегда гладкая, поверхность другого имеет характерные зигзагообразные следы, которые являются, очевидно, результатом процесса скольжения. Опыты по разлому кристаллов показали, что трещины появляются в основном по направлению спайности (010) и двойниковым плоскостям. С. Рыкова

6Б314. **Влияние атомов примеси на энергетические соотношения поверхностей (100) и (110) в сплаве кремний — железо высокой чистоты.** Walter J. L., Dunn C. G. An effect of impurity atoms on the energy relationship of (100) and (110) surfaces in high purity silicon iron. «Acta metallurg.», 1960, 8, № 8, 497—503 (англ.; рез. франц., нем.)

6Б315. **Исследование методом меченых атомов введения йода в выращенные из паров кристаллы германия.** Beker W. E., Compton D. M. J. Radiotracer studies of the incorporation of iodine into vapor—grown Ge. «IBM J. Res. and Developm.», 1960, 4, № 3, 269—274 (англ.).—Произведена оценка кол-ва примеси J в выращенных путем диспропорционирования $GeJ_2$ монокристаллах Ge с использованием $J^{131}$ в качестве индикатора. Радиоактивный $J^{131}$ получен из облученного р-ра NaJ путем выпаривания с последующим прибавлением к остатку чистого сухого J и многократной сублимации. Идентификация радиоактивного $J^{131}$ произведена на сцинтилляционном γ-спектрометре по энергии γ-лучей и периоду полураспада. Конц-ия J в осажденном Ge составляет $10^{14}$—$10^{15}$ *атом/см³* с неравномерным распределением по толщине осадка. Найдено, что конц-ия примеси J не зависит от скорости роста при ориентации затравки (111) и сильно изменя-

ется при изменении ориентации. С уменьшением т-ры роста конц-ия J увеличивается. Исследована зависимость конц-ии от типа ($n$ или $p$) проводимости затравки при различных условиях. Исследования диффузии J в кристаллах Ge показывают низкое значение коэф. диффузии, что свидетельствует о прочности связывания J в решетке. Рассмотрение энергии связей позволяет предположить, что J включается в решетку в виде $GeJ_2$. По мнению авторов, процесс включения аналогичен образованию примеси при росте кристаллов из расплава, в котором достигнута «равновесная» растворимость J. Как считают авторы, описанный процесс может быть использован с целью получения кристаллов с желаемыми примесями. А. Левин

6Б316. **Введение As в выращенные из паров кристаллы германия.** Baker W. E., Compton D. M. J. Incorporation of As into vapor-grown Ge. «IBM J. Res. and Developm.», 1960, 4, № 3, 275—279 (англ.).—Введение As в монокристаллы Ge, полученные путем диспропорционирования $GeJ_2$, исследовано радиохим. методами с использованием $As^{76}$ в качестве индикатора и путем измерения эффекта Холла. Найдено, что весь введенный As электрически активен, особенно при ориентации затравки (211). Небольшие расхождения между данными электрич. измерений и измерений γ-активности для затравок с ориентациями (110) и (111) объясняются эксперим. ошибками в регистрации эффекта Холла. Конц-ия As в кристалле распределена равномерно по толщине, за исключением поверхности раздела затравки и осажденного слоя, и сильно меняется в зависимости от ориентации затравки. Исследование распределения конц-ии As в кристалле и в парах показывает, что отношение конц-ий изменяется от 0,3 для ориентации (211) до 0,03 для ориентации (110). Установлено, что введение As в монокристаллы Ge может быть осуществлено методом «непрерывного потока». Обнаружено, что конц-ия As в осадке меньше, чем в источнике. Одной из возможных причин этого является задержка в источнике некоторого кол-ва As. А. Левин

6Б317. **Введение Au в выращенные из паров кристаллы Ge.** Baker W. F., Compton D. M. J. Incorporation of Au into vapor-grown Ge. «IBM J. Res. and Developm.», 1960, 4, № 3, 296—298 (англ.).—Исследовано введение в монокристаллы Ge золота. В качестве индикатора использован γ-активный изотоп $Au^{198}$, полученный облучением в реакторе при потоке $1{,}6 \cdot 10^{13}$ *нейтрон/см²* в сек. Процесс осаждения Ge осуществлен «методом запаянной трубки». Найдено, что распределение Au в осадке не является однородным, причем большая конц-ия достигается в местах большей толщины осадка. Результаты электрич. измерений показывают, что электрически активной является только часть примеси. Оценка отношения конц-ий Au в кристаллич. осадке и в парах дает значение $\sim 10^{-4}$ для всего Au и $10^{-6}$ для электрически активного. А. Левин

6Б318. **О существовании двойниковых кристаллов галогенидов серебра.** Cugnac A. de, Chateau H. Sur l'existence de macles dans les cristaux d'halogénures d'argent. «Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.», 1960, 83, № 4-6, 143—144 (франц.)

6Б319. **Выпаривание и термическое травление.** Hondros E. D., Moore A. J. W. Evaporation and thermal etching. «Acta metallurg.», 1960, 8, № 9, 647—653 (англ.; рез. франц., нем.)

6Б320. **Электролитическое травление многофазных сплавов железо — хром — никель раствором едкого натра.** Schaarwächter Werner, Lüdering Hans, Naumann Friedrich Karl. Die elektolytische Ätzung mehrphasiger Eisen-Chrom-Nickel-Legierungen in Natronlauge. «Arch. Eisenhüttenwesen», 1960, 31, № 6, 385—391 (нем.)

6Б321. **Травление в газовой фазе и его действие на поверхность полупроводников.** Gualtieri J. G., Katz M. J., Wolff G. A. Gas etching and its effect on semiconductor surfaces. «Z. Kristallogr.», 1960, 114, № 1-2, 9—22 (англ.; рез. нем.)

6Б322. **О монокристаллах якобсита из Сан-но-тейк (префектура Фукуока) и их окислении при нагревании.** Shibuya Goro. «Кобуцугаку дзасси, J. Mineral. Soc. Japan», 1959, 4, № 3, 157—176 (японск.)

**См. также:** Рентгенографич. исследования 6Б409. Электронографич. исследования 6С130. Магнитный резонанс 6Б592. Фазовые превращения, полиморфизм 6Б447. Термодинамика 6Б376, 6Б385. Спектры и другие оптич. свойства 6Б84, 6Б125, 6Б128, 6Б165, 6Б166. Рост 6Б448, 6Б450. Кристаллохимия 6Б449, 6Б452; 6Б683, 6В21, 6В26, 6К240, 6К306. Приборы и оборудование 6Е1, 6Е21. Икунолит, новый висмутовый минерал из рудника Икуно, Япония 6Г22

## ГАЗЫ. ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА

Редактор *А. Б. Алмазов*

6Б323. **Теоретическое исследование сильной сферически симметричной сходящейся ударной волны в газообразном дейтерии.** Völcker H. Theoretische Untersuchungen an starken kugelsymmetrischen konvergenten Verdichtungsstößen in gasfärmigem Deuterium. «Atomkern-Energie», 1960, 5, № 6, 209—217 (нем.; рез. англ.).—Расчет нагрева газа, рассматриваемого как идеальный, за фронтом ударной волны не совпадает с результатами измерений т-ры. Проведено вычисление т-ры за фронтом сильной сферически симметричной ударной волны в газообразном дейтерии. При этом учитываются эффекты диссоциации молекул и ионизации атомов. Теплоемкость считается зависящей от т-ры. Учтены поступление теплоты от термоядерной р-ции и потери на излучение. Задача сводится к решению системы ур-ний в частных производных гиперболич. типа с начальными значениями. В качестве начальных значений взято решение соответствующей плоской задачи. Численное решение ур-ний показывает, что если газ при атмосферном давлении до образования ударной волны подогрет до 1500° K и начальное значение давления равно 1000 *атм* за поверхностью ударной волны, представляющей сферу диам. 1 *м*, то на расстоянии 1 *см* от центра сферы т-ра достигает значения, при которой возможна термоядерная р-ция. С. Шушурин

6Б324. **Многократная колебательная релаксация в газообразном дибромметане.** Meyer Norman J. Multiple vibrational relaxation in gaseous dibromomethane. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 487—492 (англ.)—Экспериментально определены скорости и коэф. поглощения звука в газообразном дибромметане при 296° K и давлениях ($p$) 0,5—15 *мм* рт. ст., частотах ($f$) 13—80 *кгц*. Преобразователь — конденсаторный микрофон с твердым диэлектриком — допускал плавное изменение частоты. Обнаружены три независимых релаксационных процесса, два при значениях параметра $f/p$, равных 7,0 и 125 *мгц/атм*, характеризуемых временами релаксации $3{,}02 \cdot 10^{-8}$ и $0{,}146 \cdot 10^{-8}$ сек. и третий при $f/p < 0{,}1$ *мгц/атм* со временем релаксации $> 1{,}8 \cdot 10^{-6}$ сек. На основании оценки доли, вносимой отдельными нормальными колебаниями молекулы дибромметана в величину теплоемкости, находятся нормальные колебания, задержкой возбуждения которых обусловлены обнаруженные релаксационные процессы. Б. Кудрявцев

6Б325. **Обнаружение молекулярных комплексов в газах ультразвуковым методом.** Deshpande D. D. Detection of molecular complexes in gases by ultrasonic

method. «Current Sci.», 1960, 29, № 6, 224—225 (англ.).— При интерферометрич. исследовании скорости и поглощения ультразвука при 455 *кгц* в смесях $CO_2$ с кислородом или воздухом обнаружено, что наблюдаемые скорость и поглощение не совпадают со значениями для чистых компонентов. Наибольшая разница в поглощении приходится на мол. соотношения $CO_2 : X = 1:3$; $1:2$; $1:1$; $3:1$ и $4:1$, где X — кислород или воздух. Наличие этих максимумов приписано образованию мол. комплексов $CO_2$ и $O_2$ соответствующего состава. Отмечено, что метод ультразвуковой абсорбции может быть использован для чувствительного обнаружения мол. соединений в газовой фазе. В. Лебедев

6Б326. **Соотношение между молекулярным давлением и внутренним давлением.** Brin André, Mérigoux Roger. Relation entre pression moléculaire et pression interne. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 4, 521—522 (франц.).—Выведено термодинамич. соотношение между мол. давлением и внутренним давлением, соответствующим внутренней энергии. Внутреннее давление можно выразить через коэф. расширения и адиабатич. сжатия. Получены выражения для производных от мол. давления по т-ре и давлению. Соотношение конкретизировано для центрального взаимодействия между частицами. С. Шушурин

6Б327. **Времена магнитной релаксации ядер $T_1$ и $T_2$ в некоторых жидкостях.** Bonera G., Chiodi L., Lanzi G., Rigamonti A. Nuclear magnetic relaxation times $T_1$ and $T_2$ in some liquids. «Nuovo cimento», 1960, 17, № 2, 198—204 (англ.; рез. итал.).—Измерены времена релаксации $T_1$ и $T_2$ протонов в невязких чистых жидкостях (первые цифры — $T_1$ и $T_2$ в сек., третья — т-ра в °С): в воде (3,2, 3,1, 23°), в циклопентане (12,8, 10,5, 20°), циклогексане (6,2, 5,5, 23°), циклогептане (4,4, 4,4, 21°), метиловом спирте (7,5, 6,5, 22°), этиловом спирте (3, 3, 1, 22°), пропиловом спирте (1,1, 1,1, 23°), бутиловом спирте (0,6, 0,6, 19°). Измерения делались в поле 1650 *э*. В пределах ошибок опыта $T_1 = T_2$, как это и предсказывается существующими теориями. Сделана попытка выяснить, различаются ли времена $T_1$, относящиеся к химически неэквивалентным протонам в молекуле. В первичных спиртах указанные времена $T_1$ оказались близкими и их не удалось различить. Однако в случае толуола получено заметное различие $T_1(CH_3) = 8$ сек., $T_1(C_6H_5) = 16$ сек. К. Валиев

6Б328. **О величинах *A* и *E*, входящих в уточненную формулу для расчета вязкости жидкостей Г. М. Панченкова.** Торопов А. П., Бродская Г. А. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 8, 1879—1882.—Дискуссионная статья (Г. М. Панченков. «Ж. физ. химии», 1950, 24, 1390).

6Б329. **О статье А. П. Торопова и Г. А. Бродской «Об уточненной формуле расчета вязкости жидкостей Панченкова Г. М.».** Панченков Г. М. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 8, 1883—1884.— К реф. 6Б328.

6Б330. **Измерение скорости звука в воде как функции температуры до 300° и давлении до 150 *кг/см²*.** Elberg Salomon. Mesure de la vitesse du son dans l'eau en fonction de la température jusqu'à 300° C et de la pression jusqu'à 150 kg/cm². «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 5, 654—656 (франц.).—Скорость звука измерялась как отношение удвоенной длины трубы к средней разности времени между последовательными эхо от стенки трубы. Точность измерений $5 \cdot 10^{-4}$. Полученные результаты для скорости представлены в виде полинома четвертой степени по т-ре, причем его коэф. являются квадратными трехчленами по давлению. Из результатов вычислены величины диабатич. сжимаемости, которая оказывается слабо зависящей от давления. С. Шушурин

6Б331. **Поглощение и скорость ультразвука в расплавленных солях.** Higgs R. W., Litovitz T. A. Ultrasonic absorption and velocity in molten salts. «J. Acoust. Soc. America,» 1960, 32, № 9, 1108—1115 (англ.).— Импульсным методом измерены и табулированы коэф. поглощения (ошибка ±5%) и скорости (ошибка ±0,3%) ультразвука в расплавленных солях $KNO_3$, $NaNO_3$, $AgNO_3$, $LiNO_3$, $CdCl_2$ и в смеси $NaNO_3 — KNO_3$. В расплавленных солях отношение температурного коэф. скорости звука к температурному коэф. плотности приблизительно 1,5, а не 3, как для обычных жидкостей (правило Рао). При расчете поглощения звука в расплавленных солях и их смесях необходимо учитывать наряду со сдвиговой вязкостью ($\eta_S$) объемную вязкость ($\eta_B$), обусловленную структурной релаксацией, так же как в ассоциированных огранич. жидкостях. Отношение $\eta_B / \eta_S$ изменяется от 9,5 в $KNO_3$ до 1,7 в $CdCl_2$. В расплавах нитратов $\eta_B / \eta_S$ прямо пропорционально объему катиона, $\ln \eta_B / \eta_S$ — линейная функция энтропии плавления. Для одноатомных спиртов, по литературным данным, обнаружена линейная зависимость $\ln \eta_B/\eta_S$ от энтропии плавления. Предполагается, что структурная релаксация как в ионных, так и в органич. жидкостях включает разупорядочение квази-кристаллич. решетки жидкости. Б. Кудрявцев

6Б332. **Коэффициент самодиффузии и ядерная восприимчивость жидкого $He^3$.** Anderson A. C., Hart H. R., Jr, Wheatley J. C. Self-diffusion coefficient and nuclear susceptibility of liquid $He^3$. «Phys. Rev. Letters», 1960, 5, № 4, 133—135 (англ.).—Методом спинового эхо (последовательность импульсов 90°—180°—180°) измерен коэф. самодиффузии *D* в чистом $He^3$ (примесь $He^4$ $2:10^6$) и в $He^3$ с примесью 1,2% $He^4$ при давл. 5—9 *см* рт. ст. и т-рах 0,15—0,032° К. При $T = 0,034°$ К $T_2 = 0,74$ сек.; поэтому влиянием поперечной релаксации можно пренебречь, считая уменьшение амплитуды спинового эхо обусловленным лишь самодиффузией. Восприимчивость спинов $\chi_r$ считалась пропорциональной сигналу эхо. Добавление 1,2% $He^4$ к чистому $He^3$ не изменяет *D* и $\chi_r$. При 0,1—0,03° К $D \sim T^{-n}$, где $n = 1,55 \pm 0,05$ для чистого $He^3$ и 1,56 для $He^3 + 1,2\%$ $He^4$. При 0,1—0,04° К $\chi_r$ остается постоянным. При более высоких т-рах $\chi_r$ начинает уменьшаться. Никаких признаков перехода в коллективное состояние не наблюдено. Полученные данные сравниваются с имеющимися результатами. К. Валиев

6Б333. **Эффект Холла в стеклообразных материалах системы $Tl_2Se \cdot As_2(Se, Te)_3$.** Коломиец Б. Т., Назарова Т. Ф. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 3, 395—396.—Исследован эффект Холла в стеклообразных материалах системы $Tl_2Se \cdot As_2(Se, Te)_3$. Показано, что с увеличением содержания теллура конц-ия носителей тока монотонно растет, изменяясь от $5 \cdot 10^{11}$ до $6 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$, и ход конц-ии соответствует изменению проводимости. Установлена неизменяемость подвижности носителей тока с составом. Знаки носителей тока, определенные по знаку термо-э. д. с. и по знаку эффекта Холла, не совпадают. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 5Б316. К. Евстропьев

6Б334. **Об интерпретации инфракрасных спектров поглощения стеклообразных $SiO_2$, $GeO_2$ и $BeF_2$ и стекол $SiO_2 — X_2O$, $GeO_2 — X_2O$ и $BeF_2 — XF$.** Zarzycki J., Naudin F. Sur l'interprétation des spectres d'absorption infrarouge de $SiO_2$, $GeO_2$ et $BeF_2$ vitreux et des verres $SiO_2 — X_2O$, $GeO_2 — X_2O$ et $BeF_2 — XF$. «Verres et réfract.», 1960, 14, № 3, 113—123 (франц.).—Сопоставляются инфракрасные спектры ряда простых стекол со спектрами, вычисленными на основе теории (РЖХим, 1959, № 3, 7233; № 10, 34129). Спектры инфракрасного поглощения снимались на спектрографе Перкина — Эльмера, модель 112 с призмами из NaCl и KBr и модель 137. Образец имел вид либо тонкого порошка в пасте KBr, либо (для стекол) в виде тонких стенок пузыря толщиной в несколько микрон. Сравнение с теорией спектров кристобалитов и стек-

лообразных $SiO_2$ и $GeO_2$ показывает, что расчетов Степанова и Прима недостаточно для учета промежуточных частот или низких частот спектра. Ослабление решеток $GeO_2$ и $BeF_2$ по сравнению с решеткой $SiO_2$ описывается теорией Степанова и Прима удовлетворительно. Изучение спектров стекол $2SiO_2—X_2O$ ($X = Li$, Na, K, Rb)$2GeO — 2X_2O$ ($X$ = L, Na, K, Rb, Cs), $2BeF_2 — XF$ ($X$ = Li, Na, K) обнаруживает асимметричную деформацию тетраэдров, составляющих решетки, и уменьшение межатомного расстояния связи Si—O, когда O является мостиком, по сравнению со случаем, когда O не является мостиком. С. Шушурин

---

См. также: Термодинамика и статистич. физика 6Б363, 6Б364, 6Б366, 6Б369, 6Б371. Строение и физ. характеристики 6И14, 6И15, 6К289, 6К290, 6К297, 6К298. Приборы: 6Е18, 6Е25—6Е29

## РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редактор *В. И. Левин*

6Б335. **О распаде $Rh^{106}$.** Segaert O. J., Demuynck J., Hoogenboom A. M., Bold H. Van Den. On the decay of $^{106}Rh$. «Nucl. Phys.», 1960, 16, № 1, 138—152 (англ.).—С помощью β-спектрометра с двойной фокусировкой, γ-спектрометра с одним кристаллом, γ-спектрометра на совпадениях и суммирующего γ-спектрометра на совпадениях исследованы β- и γ-излучение, испускаемые при распаде $Rh^{106}$ ($T_{1/2}$ = 30 сек.). Наблюдались γ-лучи с энергиями 0,513; 0,624; 0,87; 0,89; 1,045; 1,14; 1,31; 1,51; 1,55; 1,76; 1,93; 2,13; 2,30; 2,37; 2,44; 2,63 и 2,88 *Мэв*. Приведены относительные интенсивности β- и γ-лучей; предложена схема уровней $Pd^{106}$. Добавлены два новых уровня с энергией 2,02 и 2,88 *Мэв*. В результате измерения интенсивности линий *K*- и *L*-конверсии перехода с энергией 0,513 *Мэв* отношение *K/LM* определено равным 6,15 ± 0,62. В. Комиссарова

6Б336. **Легкие изотопы йода.** Зайцева Н. Г., Кузнецова М. Я., Левенберг И. Ю., Халкин В. А. «Радиохимия», 1960, 2, № 4, 451—457.—По накоплению дочерних изотопов $Sb^{117}$, $Te^{118}$, $Sb^{119}$ и $Te^{121}$ идентифицированы изотопы $J^{117}$, $J^{118}$, $J^{119}$ и $J^{121}$ с $T_{1/2}$, равными соответственно ∼10 мин., 17 мин., 21 мин. и 4,25 дня. Последний не образуется из $J^{119}$ и обнаружен среди продуктов р-ции глубокого расщепления J. 2,1 часа, У $Te^{119}$ найдено два изомера с $T_{1/2}$ 12 час. и Изотопы получали, бомбардируя пластинки KJ протонами с энергией ∼200 *Мэв*. Мишень растворяли в горячей 1 *M* $HNO_3$, окисляли $NaNO_2$ до элементарного J, который отгоняли и поглощали 3 *M* р-ром NaOH с 10 *мг* Te. Выделение J занимало 15 мин. Потери J учитывали. В течение 2 час. периодически выделяли дочерний Te, подкисляя р-р J $HNO_3$ и повторяя процедуру отделения J. Te выделяли двойным переосаждением при помощи $SnCl_2$ из щел. и кислого р-ров. Через 30 мин. после разделения начиналось накопление Sb, продолжавшееся 2 часа. Элементарный Te растворяли в 5 *мл* 8 *M* HCl, насыщенной $Br_2$ и содержащей 10 *мг* Sb. Последнюю экстрагировали диизопропиловым эфиром; экстракт промывали 8 *M* HCl. Te осаждали $SnCl_2$, a Sb реэкстрагировали равным объектом 20%-ного р-ра $NH_2OH$ в 3 *M* HCl и восстанавливали $CrCl_2$ до металла. Активность осадков Te и Sb на Al-фольге измеряли торцевым счетчиком МСТ-17; β- и рентгеновское излучения разделяли поглотителем из Be. И. Кеирим-Маркус

6Б337. **Легкие изотопы тербия. Изучение периодов полураспада и γ-спектров на образцах с разделенными изотопами.** Toth K. S., Bjørnholm S., Jørgensen M. H., Nielsen O. B., Skilbreid O., Svanheden A. The light terbium isotopes. A survey of half-lives and γ-ray spectra with the use of mass-separated samples. «Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 1-2, 1—7 (англ.).—Окись Gd облучали протонами с энергией 65 *Мэв* в течение 4 час. Часть облученной окиси разделяли по массам на электромагнитном сепараторе сразу после облучения, а остальное предварительно очищали ионным обменом. γ-Спектры изучали на 100-канальном сцинтилляционном спектрометре с кристаллом NaJ-Tl. Кривые распада для образцов с разными массами получены с одноканальным сцинтилляционным спектрометром и с безоконным проточным пропорциональным счетчиком. α-Активность образцов измеряли также проточным счетчиком. Только в образце с массой 149 получена значительная α-активность. Получены следующие средние взвешенные значения $T_{1/2}$: $Tb^{149}$ 4,10±0,05 часа, $Tb^{150}$ 3,1±0,2 часа, $Tb^{151}$ 17,5±0,7 часа, $Tb^{152}$ 17,4±0,3 часа, $Tb^{153}$ 2,30±±0,05 дня, $Tb^{154m}$ 8,5±0,2 часа, $Tb^{154}$ 21,0±0,5 часа, $Tb^{155}$ 5,4±0,2 дня, $Tb^{156}$ 5,1±0,1 дня. Приведена таблица энергий и относительных интенсивностей γ-лучей перечисленных изотопов Tb. Изотоп $Tb^{150}$ обнаружен и изучен впервые. Е. Тихомирова

6Б338. **О распаде $Er^{161}$.** Днепровский И. С., Нэмет Л., Некер Л. К. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 1, 13—15 (рез. англ.).—На сцинтилляционном спектрометре и β-спектрометре с двойной фокусировкой исследовалось излучение, сопровождающее распад $Er^{161}$. $T_{1/2}$ ядра относительно перехода 826,5±±1,5 *кэв* равен 190±10 мин.; коэф. конверсии $\alpha_k$ этого перехода равен 0,008±0,002 и $K/L$ = 7,0±0,8, что соответствует переходу типа *M*1. На основании всех имеющихся данных построена схема распада $Er^{161}$. Е. Комиссарова

6Б339. **О схеме распада AcB($Pb^{211}$).** Pötzelberger Thorgerd. Zum Zerfallschema des AcB(Pb-211). «Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl.», 1959, 96, № 1-15, 284—300 (нем.).—Предложена новая схема распада AcB, отличающаяся тем, что помимо известного β-спектра с максим. энергией 1330 *кэв* найдены парц. β-спектры 920 *кэв* (∼2%) и 500 *кэв* (∼7%), дающие β — γ-совпадения со следующими каскадом двумя γ-линиями близких энергий ∼410 *кэв*. На акт распада испускается $4{,}6 \cdot 10^{-2}$ квантов с энергией 830 *кэв* и $5{,}4 \cdot 10^{-2}$—410 *кэв*, в том числе в совпадении с β-спектром 920 *кэв* $1{,}8 \cdot 10^{-2}$. При распаде AcC″ испускается β-спектр с максим. энергией 1470 *кэв*, дающий совпадения с γ-линией 890 *кэв* ($0{,}4 \cdot 10^{-2}$ квантов на распад). Измерения проводили по схеме быстро-медленных совпадений с двумя сцинтилляционными счетчиками на кристаллах NaJ-Tl, 38 × 25 *мм*, и антрацена, 25 × 5 *мм*. Источник AcB получали на 10-μ Al-фольге, на которую подавали потенциал и вводили в атмосферу An. Из полученных спектров вычитали спектры AcC — по литературным данным, и спектры AcC″, полученные экспериментально на препаратах, которые выделяли методом ядер отдачи из активного осадка An. И. Кеирим-Маркус

6Б340. **Период полураспада $Th^{232}$.** Farley Thomas A. Half-period of $Th^{232}$. «Canad. J. Phys.», 1960, 38, № 8, 1059—1068 (англ.).—$T_{1/2}$ $Th^{232}$, измеренный с точностью 1%, равен $1{,}41 \cdot 10^{10}$ лет, а константа распада равна $1{,}55 \cdot 10^{-18}$ $сек^{-1}$. Образцы для измерений готовили, распыляя в вакууме на стеклянную подложку диам. 6,1 *см* 1 *мг* металлич. Th, содержавшего <0,05% примесей. Кол-во Th определяли спектрофотометрически с точностью >0,5%. Для этого после измерения слой Th соскабливали и смывали HCl и разб. HCl + $H_2SO_4$, р-р выпаривали 8 раз до паров $H_2SO_4$ и остаток растворяли в разб. HCl. Определение Th производили по ранее описанному методу (РЖХим, 1957, № 2, 4755) при помощи двойной натриевой соли 2-(2-окси-3,6-дисульфо-1-нафтилазо)-бензоларсониевой

к-ты. Активность образцов Th измеряли плоско-параллельной ионизационной 2π-камерой с сеткой, заполнявшейся 90% Ar + 10% $CH_4$ под давл. 2,8 *атм*. Тщательно проанализированы поправки на поглощение, обратное рассеяние α-частиц и на фон от дочерних продуктов Th. И. Кеирим-Маркус

**6Б341. Определение периода полураспада $U^{238}$ посредством абсолютного счета α-частиц в жидкостном сцинтилляционном счетчике 4π.** Steyn J., Strelow F. W. E. The determination of the half-life of $U^{238}$ by absolute counting of α particles in a 4π-liquid scintillation counter. «Metrol. Radionuclides». Vienna Internat. Atomic Energy Agency, 1960, 155—161. Discuss., 336—342 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Удельная активность естественного урана была определена с помощью жидкостного сцинтилляционного счетчика α-частиц. Уран был отделен от продуктов его распада экстракцией метилизобутилкетоном. Пробы полученного экстракта были добавлены непосредственно в жидкий сцинтиллятор. Исследован процесс отделения урана от тория с помощью экстракции. Предположив, что $U^{238}$ и $U^{234}$ находятся в равновесии, и сделав поправку на присутствие $U^{235}$, авторы подсчитали уд. активность изотопа $U^{238}$ (747 *распад/мин* на 1 *мг*) и его $T_{1/2}$ (4,46±0,01) · $10^9$ лет. В. Комиссарова

**6Б342. Реакции атомов отдачи $C^{14}$ в твердых растворах азобензола в стильбене.** Yang John Y., Wolf Alfred P. Carbon-14 recoil in azobenzenestilbene solid solutions. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 13, 3315—3318 (англ.).—Изучено поведение атомов $C^{14}$, образованных по р-ции $N^{14}(n,p)C^{14}$, в твердых р-рах азобензола (I) и стильбена (II) при облучении нейтронами. Найдены выходы $C^{14}$ в *μкюри*, распределенного между I, II и бензальанилом (III) в зависимости от состава исходного р-ра. Определено также распределение $C^{14}$ между кольцами и боковыми цепями данного соединения. Обнаружено, что выходы меченых продуктов линейно зависят от состава р-ра. Распределение $C^{14}$ внутри молекул отличается от статистического. Е. Борисов

**6Б343. Полный разрыв связей при захвате теплового нейтрона газообразным триметилфосфином.** Halmann M. Completeness of bond rupture in thermal neutron capture of gaseous trimethylphosphine. «Proc. Chem. Soc.», 1960, Aug., 289—290 (англ.).—Кварцевые ампулы, наполненные в отсутствие воздуха различными кол-вами газообразного триметилфосфина (ТМФ), облучались потоком тепловых нейтронов от $2{,}7 \cdot 10^9$ до $7 \cdot 10^{12}$ *нейтрон/см² сек* в течение 1—24 час. ТМФ отделялся от фосфина и других метилфосфинов методом газовой хроматографии. Показано, что выход активного ТМФ падает с 3,8 до 0,4% от общей активности с уменьшением начального давления ТМФ от 155 до 1,8 *мм* рт. ст. Это может быть объяснено либо 1) полным разрывом связи ядра отдачи $P^{32}$ с материнской молекулой и уменьшением вероятности вторичной р-ции с другими молекулами ТМФ, либо 2) уменьшением истинного удержания — образования активного ТМФ путем потери избытка энергии «горячей» молекулой ТМФ при столкновениях с другими молекулами. Для выяснения механизма процесса были облучены ампулы с ТМФ, разбавленным (1 : 50) чистым аргоном. При этом выход активного ТМФ составил всего 0,04%. Этот результат противоречит протеканию процесса по механизму 2, который должен был в этом случае привести к увеличению удержания, и может быть объяснен лишь полным разрывом связей при радиационном захвате теплового нейтрона газообразным ТМФ. Л. Бурцева

**6Б344. Образование хлор- и бромацетатных ионов при процессах отдачи в твердых телах.** Vlatković M., Aten A. H. W., Jr. Formation of chloroacetate and bromoacetate ions by recoil processes in solids. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, **14**, № 1-2, 134—135 (англ.).—Изучен выход органич. соединений, содержащих радиоактивный галоген при облучении ацетатов K и Rb быстрыми нейтронами (протекают р-ции $K^{41}(n,\alpha)Cl^{38}$ и $Rb(n,\alpha)Br$), а также Na-солей бром- и хлоруксусной к-т медленными нейтронами (протекают р-ции $Br^{79}(n,\gamma)Br^{80}$ и $B^{81}(n,\gamma)Br^{82}$). В виде галогенацетата найдено для мишеней $CH_3COOK$, $CH_3COORb$, $CH_2ClCOONa$, $CH_2BrCOONa$ и $CH_2BrCOOH$ значение активности галогена-1,7; ~0,7; 15; 26; 56% соответственно (активность брома взята для $Br^{80}$ (4,4 часа)). Результаты обсуждаются с точки зрения теории упругих соударений. Е. Борисов

**6Б345. Реакция Сциларда — Чалмерса во фталоцианинах металлов. II.** Cook G. B. Szilard — Chalmers reaction in metal phthalocyanines. II. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, **14**, № 3-4, 301—303 (англ.).—Изучено влияние нагревания в процессе экстракции атомов отдачи $Zn^{65}$ действием $H_2SO_4$ из облученных нейтронами мишеней Zn-фталоцианинов (I) на удержание (*R*) $Zn^{65}$ в I. Облученные мишени I кипятили с разб. $H_2SO_4$ в течение 2 час., полученный р-р, содержащий $ZnSO_4$, фильтровали и определяли активность $Zn^{65}$ в р-ре и в твердом остатке при помощи γ-спектрометра в области энергий 1,17 *Мэв*. В некоторых опытах применяли конц. $H_2SO_4$. I употребляли в α- и β-формах, определенных по ИК-спектру. β-Форму I получали кипячением α-формы в ацетоне в течение 8 час. При растворении I в α-форме в разб. или конц. $H_2SO_4$ *R* $Zn^{65}$ в I составляет соответственно 57,6 и 10,2; в β-форме — 97,6 и 12,1. Увеличение *R* $Zn^{65}$ в I наблюдали при нагревании (150°, 4 часа) р-ров I в β-форме в $H_2SO_4$ любой конц-ии и для р-ров I в α-форме в конц. $H_2SO_4$. При растворении I в α-форме в разб. $H_2SO_4$ и последующем нагревании обнаружено уменьшение *R* $Zn^{65}$ в I. Отмечается различие в *R* $Zn^{65}$ в α- и β-формах I при экстракции атомов отдачи $Zn^{65}$ в разб. $H_2SO_4$. В опытах с Cu-фталоцианинами в α- и β-формах наблюдали увеличение *R* при нагревании после облучения. Сообщение I см. РЖХим, 1959, № 17, 59970. Г. Анорова

**6Б346. Валентность $Tl^{208}$, образовавшегося при α-распаде в водном растворе.** Aten A. H. W., Jr, Heertje I., Polak P. The valency of $^{208}Tl$ formed by alpha-decay in aqueous solution. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, **14**, № 1-2, 132—133 (англ.).—Изучены степени окисления в водн. р-ре $Tl^{208}$ (ThC″), полученного при распаде $Bi^{212}$ (ThC). Tl отделялся от Bi осаждением в виде TlBr и $Tl(OH)_3$. По другой методике $Tl^{3+}$ экстрагировался из солянокислого р-ра эфиром. Активность $Tl^{208}$ измерялась затем и в исходной водной, и в органич. фракции. Найдено, что от 65 до 75% $Tl^{208}$ находятся в виде $Tl^+$. Е. Борисов

**6Б347. Изучение химических форм RaE, образующегося при β-распаде RaD, методом бумажной хроматографии.** Нефедов В. Д., Грачев С. А. «Радиохимия», 1960, **2**, № 4, 464—469.—Изучены хим. формы RaE, образующегося при β-распаде $RaDPh_4$ и $RaDPh_3Cl$ ($Ph = C_6H_5$). Разделение хим. форм Bi проводилось методом восходящей хроматографии на бумаге (р-рители — бензол и петр. эфир) в присутствии носителей $BiPh_3$ и $BiPh_3Cl_2$ и без них. Обнаружена новая хим. форма RaE. Показана возможность эволюции ряда форм радиовисмута в зависимости от присутствия или отсутствия носителей, от полноты и т-ры удаления р-рителя. Найдено, что метод изотопных носителей в ряде случаев дает результаты, не соответствующие первоначальному распределению RaE между различными формами. Уточнена классификация хим. форм дочернего элемента. Л. Бурцева

**6Б348. Тяжелая вода.** Sękowski Stefan. Woda ciężka. «Chemik», 1960, **13**, № 7-8, 306—308 (польск.).—Популярное рассмотрение свойств дейтерия и тяже-

лой воды, а также методов их получения и областей применения. Б. Каплан

**6Б349. Изучение экстракции неорганических веществ в системе три-*н*-бутилфосфат — соляная кислота.** Ishimori Tomitaro, Watanade Kenju, Nakamura Eiko. Inorganic extraction studies on the system between tri-*n*-butyl phosphate and hydrochloric acid. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, **33**, № 5, 636—644 (англ.).— Обзор. Измерены коэф. распределения (α) микроконцентраций хлоридов $Na^{24}$, $K^{42}$, $Rb^{86,88}$, $Cs^{137}$, $Mg^{27}$, $Ca^{45}$, $Sr^{90}$, $Ba^{139}$, $Ra^{224}$, $Y^{90}$, $La^{140}$, $Ce^{144}$, $Ti^{51}$, $Hf^{181}$, $V^{52}$, $Nb^{95}$, $Ta^{182}$, $Cr(+3)^{51}$, $Mo(6+)^{99}$, $W^{185,187}$, $Mn(2+)^{56}$, $Tc(6+)^{99}$, $Re^{186,188}$, $Fe(3+)^{59}$, $Os^{191,193}$, $Co^{60}$, $Ir^{192,194}$, $Ni^{65}$, $Pd^{109}$, $Pt^{193,197}$, $Cu^{64}$, $Ag^{108}$, $Au^{198}$, $Zn^{65}$, $Cd^{115}$, $Hg^{203}$, $Al^{28}$, $Ga^{72}$, $In^{116}$, $Tl(1+)^{204}$, $Tl(3+)^{204}$, $Sn(2+)^{121}$, $P(5+)^{32}$, $As(3+)^{76}$, $Sb(3+)^{122}$, $S(6+)^{35}$, $Cl^{-38}$, $Br^{-80,82}$, $J^{-131}$ между 100%-ным три-*н*-бутилфосфатом и 1—12 н. HCl. Эксперим. данные представлены графически в виде зависимостей: $\alpha = f\,[HCl]$ (вод.) и для [HCl] (вод.) = 12 *моль/л* $\alpha = f(Z)$, где $Z$ — порядковый номер элемента. Зависимости α от $Z$ сопоставлены с аналогичными зависимостями α от $Z$ при анионном обмене. Обе зависимости близки друг к другу. На основании данных по распределению предложены экстракционные методы получения радиохимически чистых свободных от носителя $Y^{90}$, $La^{140}$, $Pt^{197}$ и отделения $Th^{234}$ от $U^{238}$ и $Ra^{224}$ от $Th^{228}$. Библ. 17 назв. А. Соловкин

**6Б350. Экстракционный метод очистки нитрата уранила от β- и γ-радиоактивных продуктов распада урана.** Urbański Tadeusz. Ekstrakcyjna metoda oczyszczania azotanu od beta- i gamma-promieniotwórczych pochodnych rozpadu uranu. «Chem. analit.» (Polska), 1960, 5, № 2, 283—288 (польск.; рез. англ.).— Разработан метод, основанный на экстрагировании $UO_2(NO_3)_2$ р-ром трибутилфосфата (I) в мопасине (гидрированная высококипящая фракция нефти, не содержащая ароматич. углеводородов) из р-ра 4 *М* по $HNO_3$ и 3 *М* по HF. β- и γ-активные продукты перед экстрагированием U осаждают с фторидом Th. Для этого к анализируемому р-ру, содержащему 300—360 *г/л* $UO_2(NO_3)_2$ и 4 *моль/л* $HNO_3$, прибавляют сухой мелкодисперстный $Th(NO_3)_4$ (0,5 *г* на 50 *мл* р-ра) и конц. HF до общей ее конц-ии ~3 *М*. Затем прибавляют равный объем 40%-ного р-ра I в мопасине, встряхивают 5 мин. и после отделения водн. фазы органич. слой промывают равным объемом 4 *М* $HNO_3$. Из промытого экстракта U осаждают 5%-ным р-ром $NH_3$ в виде диураната аммония, декантируют р-р и выделенный осадок растворяют в рассчитанном кол-ве $HNO_3$. Коэф. очистки составляет ~3000. При хранении очищ. $UO_2(NO_3)_2$ в нем снова наблюдается повышение β- и γ-активности (в течение 24 час. активность 20 *мл* р-ра $UO_2(NO_3)_2$, содержащего 120 *г/л* U, возрастает с 50 до 850 имп/мин). Предложенный метод характеризуется малой продолжительностью и высокой эффективностью очистки. А. Немодрук

**6Б351. Использование химических изменений при процессах β-распада RaE для синтеза элементоорганических соединений полония.** Мурин А. Н., Нефедов В. Д., Зайцев В. М., Грачев С. А. «Докл. АН СССР», 1960, **133**, № 1, 123—125.—Элементоорганические соединения (ЭОС) полония (RaF) возникают при β-распаде RaE в кристаллах $Bi(RaE)Ph_3$ и $Bi(RaE)Ph_3Cl_2$ ($Ph = C_6H_5$). Для выделения и идентификации дочерних соединений Po использовался метод хроматографии на бумаге в восходящем потоке. В качестве «свидетелей» использовались ЭОС Te, меченные $Te^{127}$. Анализ хроматограмм проводился радиометрически по α-активности $Po^{210}$ и β-активности $Te^{127}$. Принадлежность α-активного пика на хроматограмме тому или иному ЭОС Po устанавливалась сравнением с положением пика аналогичного производного Te. Наиболее подходящими для разделения р-рителями оказались этилацетат (после предварительной обработки бумаги 25%-ным спирт. р-ром диметилформамида), четыреххлористый углерод, петр. эфир. Распределение Po между различными хим. формами при накоплении в кристаллах $Bi(RaE)Ph_3$ характеризуется следующими данными: $PoPh_2Cl_2$ 15—19%, $PoPh_2$ 18—24%, сумма остальных производных 61—63%. При накоплении Po в кристаллах $Bi(RaE)Ph_3Cl_2$ 92% Po находится в форме $PoPh_2Cl_2$; $PoPh_2$ не было обнаружено. Хим. состояние RaE оказывает сильное влияние на выход различных форм RaF, что делает возможным использование хим. изменений при процессах β-распада для синтеза определенных ЭОС Po. Л. Бурцева

**6Б352. Изучение изотопных эффектов при β-распаде естественных изотопов свинца.** Нефедов В. Д., Рюхин Ю. А., Торопова М. А. «Радиохимия», 1960, **2**, № 4, 458—463.—Обнаружен изотопный эффект при β-распаде естественных изотопов свинца (RaD и ThB), входящих в состав $Pb^*(C_6H_5)_3Cl$, путем изучения распределения RaE и ThC между $Bi^{3+}$ и $BiPh_3Cl_2$ ($Ph = C_6H_5$), накапливающихся в кристаллах материнского соединения. Опыты проводились с $PbPh_3Cl$ раздельно и одновременно меченным ThB и RaD. Доля изотопов висмута, находящихся в виде $BiPh_3Cl_2$ и неорганич. форме, определялась путем выделения на изотопных носителях. Найдено, что распределение ThC и RaE неодинаково: $BiPh_3Cl_2$ относительно обогащается ThC, неорганич. форма — RaE. Показано, что изотопный эффект является результатом различий в схемах радиоактивного распада RaD и ThB, причем величина эффекта определяется значениями коэф. внутренней конверсии. Л. Бурцева

**6Б353. Получение веществ, меченных изотопами, и инициирование химических реакций посредством электрического разряда.** Westermark Torbjörn. Om isotopmärkning och initiering av kemiska reaktioner i elektriska urladdningar. «Medd. forskarnas kontaktorgan IVA», 1960, № 33, 92—95. Diskuss., 95—98 (шведск.).—См. РЖХим, 1961, 2Б298.

**6Б354. Получение соединений, произвольно меченных тритием, ускоренное при помощи электрического разряда микроволнового, переменного и постоянного тока и ультрафиолетового облучения.** Ghanem Nadim A., Westermark Torbjörn. Unspecific tritium labelling accelerated by microwave, alternating current and direct current electrical discharges and by ultraviolet radiation. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 16, 4432—4433 (англ.).—При помощи микроволнового электрич. разряда, тлеющего разряда и УФ-облучения получены следующие органич. в-ва, меченные T: полистирол (I), полиметилметакрилат (II), альбумин кровяной сыворотки (III), бензол (IV) и др. Меченый I активностью (*a*) 100 *мкюри/г* получали при пропускании через систему I (200 *мг*) — T (50—100 *мкюри*) микроволнового разряда с энергией 5000 *вт-сек*. При пропускании через систему III (180 *мг*) — T (51 *мкюри*) микроволнового разряда с энергией 110 *вт* в течение 90 сек. получали меченый III с *a* = 5 *μкюри/мг*. Меченый IV *a* = 218 *мкюри/г* получали при действии на систему IV (188 *мг*) — T (76 *мкюри*) микроволнового разряда с энергией 40 *вт* в течение 2 мин. Взаимодействие T с I ускоряется в электрич. разряде (мощность 1—5 *вт*) постоянного и переменного тока (частота 50 *гц*). При УФ-облучении (длина волны 2537 Å) мощностью 50 *вт* систем I (300 *мг*) — T (100 *мкюри*) или II — T в течение 24 час. получали меченые I *a* = 20 *мкюри/г* и II *a* = 31,1 *мкюри/г*. Авторы предполагают, что образование меченых соединений в описанных системах происходит за счет взаимодействия атомов T с органич. в-вом. Подобные же опыты проведены с этиленгликолем и окисью этилена. Г. Анорова

**6Б355. Влияние инертного газа на реакцию трития с *н*-гексаном.** Mottlau A. Y. Effect of a noble gas on the labeling of *n*-hexane by exposure to tritium. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 7, 931—933 (англ.).—Обнаружено, что добавление аргона к Т при взаимодействии Т с жидкими *н*-гексаном изменяет состав тритированных продуктов. Уд. активность тритированных соединений растет от 71 до 92 *мкюри/мл* при давлении Ar 150 *мм* рт. ст. При давлении Ar 300 *мм* рт. ст. уд. активность уменьшается до 53 *мкюри/мл*. В присутствии Ar наблюдается существенный рост выхода продуктов $C_6$ по сравнению с $C_5$. Полученные результаты связываются с повышением роли переноса заряда в системе, содержащей аргон, и протеканием ионномолекулярных р-ций $Ar^+ + T_2 \rightarrow ArT^+ + T$.

Е. Борисов

**6Б356. Нейтронное облучение органических молекул, содержащих три атома азота.** Tanaka Yutaka G., Asami Yoshiyuki. Neutron irradiation of organic molecule containing three nitrogen atoms. «Scient. Papers Inst. Phys. and Crem. Res.», 1960, 54, № 1, 150—154 (англ.).—Изучены органич. продукты, меченные $C^{14}$, образующиеся при облучении нейтронами изоциануровой к-ты (I). Пробы I облучали потоком тепловых нейтронов интенсивностью 10 *нейтрон/см² сек* в течение 20 недель. Продукты разделяли экстракцией соответствующими р-рителями ($CH_3OH$, $C_2H_5OH$ или $(C_2H_5)_2O$) с добавлением носителя и определяли чистоту полученного в-ва методом хроматографии на бумаге в восходящем потоке р-рителя: *н*-бутанол — 1 н. HCl (5 : 1). Положение метки определяли хим. путем. Приведены методы синтеза. В результате облучения I найдены следующие соединения, меченные $C_3^{14}$ (приводится выход в %): барбитуровая к-та-(5-$C^{14}$) 6,2; триоксипиридин-(3,5-$C_3^{14}$) 2,68; флороглюцин-(1,3,5-$C_3^{14}$) 1,16. На основании полученных результатов авторы заключают, что р-ции горячих атомов $C^{14}$ с образованием указанных продуктов происходят последовательно по положениям 2, 4 и 6 атомов азота в молекулах изоциануровой кислоты.

Г. Анорова

**6Б357. Введение меченых атомов в органические соединения путем обмена с тритийсодержащей водой. Сообщение I.** Aliprandi Bianca, Cacace Fulvio. Marcatura di composti organici mediante scambio con acqua tritiata. Nota II. «Ann. chimica», 1960, 50, № 6-7, 931—934 (итал.).—Ранее предложенный метод изотопного обмена в НТО в присутствии $HClO_4$ (сообщение 1, РЖХим, 1960, № 21, 83870) использовался для введения трития в ацетофенон (91,5), нафталин (48,3), 1,2-бензантрацен (14,5), хлорбензол (1,42), *n*-цимол (64,8), салициловую к-ту (0,26) и бензойную к-ту (0,09). В скобках приведены уд. активности (*мкюри/г*), которые могут быть для соответствующих в-в получены по данному методу, если использовать для обмена воду с уд. активностью 5 *кюри/г*. Во всех перечисленных в-вах (кроме ацетофенона) образовалась не лабильная, а стабильная связь трития с органич. ядром молекулы. При очистки меченых в-в использовался метод распределительной газо-жидкостной хроматографии.

Б. Каплан

**6Б358. Масс-спектрофотометрическое определение изотопного состава бора в трифториде бора и измерение природной концентрации бора-10.** Bentley P. G. Isotopic analysis of boron in boron trifluoride by mass spectrometry, and measurement of natural boron 10 concentration. «J. Scient. Instrum.», 1960, 37, № 9, 323—328 (англ.).—Для масс-спектрометрич. определения изотопного состава В использованы пробы $BF_3$. Измерения проводились по пику $BF_2^+$. Попадание в ионный источник продуктов р-ции $BF_3$ со следовыми кол-вами воды и стеклом, в результате которой образуются ионы $BFH_2O^+$, $BF_2H^+$, $SiF^+$, предотвращалось охлаждение проб твердой углекислотой. Величина адсорбции $BF_3$ на стенках системы напуска из меди и никеля оценивается как $7 \cdot 10^{-8}$ *моль/см²*. Для удаления адсорбированного $BF_3$ не рекомендуется применять $NH_3$. В случае металлич. систем напуска без стекла для этой цели можно применять $F_2$ или $ClF_3$. Эффект «памяти» в системе напуска был снижен уменьшением отношения площади поверхности к объему и работой с повышенными давлениями $BF_3$. Конец стеклянной трубки с отверстием для напуска пробы вводили непосредственно в ионную коробочку. Система прогревалась до 300°. На основании результатов измерений сделано заключение, что $BF_3$ ведет себя так, как если бы он адсорбировался в виде трех различных слоев приблизительно одинаковой величины. Первый слой удалялся нагреванием до 300°. Второй слой не удалялся при таком прогреве и обменивался с газообразным $BF_3$ за ~40 мин. при комнатной т-ре и очень быстро при 300°. Третий слой нельзя было удалить прогревом; его обмен протекал ~24 часа при комнатной т-ре и ~30 мин. при 300°. Описана методика подготовки системы напуска, при которой эффекты «памяти» становятся незаметными. Приведена методика приготовления эталонных смесей изотопов В для калибровки масс-спектрометра. Обнаружено, что истинное и измеренное изотопные отношения $B^{11} : B^{10}$ могут отличаться на несколько процентов, что объясняется дискриминацией по массе в ионном источнике. С учетом этого эффекта конц-ия изотопа $B^{10}$ в природном боре найдена равной 19,27 ± 0,13%.

В. Васильев

**6Б359. Определение состава смесей β-излучателей по поглощению в слоях алюминия.** Анохин В. Л. «Радиохимия», 1960, 2, № 4, 479—484.—В предлагаемом методе определения состава смесей β-излучателей (A + B + C...) по поглощению в слоях алюминия измеряют на торцовом счетчике активность (*A*) препаратов чистых компонентов анализируемой смеси сначала без наложения поглотителей, а затем при последовательном наложении нескольких калиброванных Al-пластинок. Измеренная *A* для каждого поглотителя выражается в процентах от *A*, измеренной без поглотителя ($a_i$; $b_i$; $c_i$...). После этого на том же счетчике в тех же геометрич. условиях и с теми же поглотителями измеряют *A* анализируемой пробы ($n_i$), состоящей из *i*-компонентов. Для анализа необходимо провести измерения с минимум $i - 1$ разными Al-поглотителями и решить систему ур-ний: $a_i A + b_i B + c_i C + ... = n_i/n_0 \cdot 100$. Точность определений тем выше, чем больше различаются между собой спектрально-энергетич. характеристики компонентов смеси. Метод применен для анализа смесей $Cs^{134} - (Sr + Y)^{90}$; $Cs^{134} - (Cl + Pr)^{144}$ и $(Cl + Pr)^{144} - (Sr + Y)^{90}$.

Э. Чудинов

**6Б360. Радиохимический метод изучения зависимости пробег — энергия для тяжелых ионов с энергией порядка килоэлектронвольта в алюминии.** Davies J. A., Friesen J., McIntyre J. D. A radiochemical technique for studying range-energy relationships for heavy ions of kev energies in aluminum. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 9, 1526—1534 (англ.).—Описывается метод изучения пробегов тяжелых ионов в Al-фольге путем измерения активности последовательно снимаемых тонких однородных слоев с поверхности Al. Процесс протекает в две стадии. Вначале ведется электрохим. окисление Al-фольги в водн. р-ре лимоннокислого аммония, причем зависимость толщины окисной пленки *W* от напряжения на аноде *V* описывается ф-лой: $W = 0{,}25(V + 1{,}8)$ γ Al на 1 *см²*, где *V* — в *в*. Окисная пленка снимается горячим водн. р-ром $H_3PO_4$ (50 *г/л*) + $CrO_3$ (30 *г/л*). Снимались однородные поверхностные слои до 1 γ/*см²* (37 Å). Область изменения напряжения 0—150 *в*. Получены приближенные величины для пробегов атомов отдачи $Na^{24}$ в р-ции $Al^{27}$ (*n*, α). Метод достаточно чувствителен для изуче-

ния пробегов радиоактивных ионов с кинетич. энергиями в области 0—100 *кэв.* А. Малинин

6Б361. **Влияние влажности на эманирование.** Баранов В. И., Новицкая А. П. «Радиохимия», 1960, 2, № 4, 485—490.—Изучено влияние влажности на эманирование (Э) ряда природных материалов: уранинита, эшинита, ксенотима, а также искусственно приготовленных препаратов. Предварительные опыты показали отсутствие существенного влияния т-ры от 20 до 200° и изменения давления от 1 *атм* до 1 *мм* рт. ст. на Э. При исследовании образцов природных материалов и солей Ra и Th, выпаренных на поверхности стекла или пемзы, обнаружено значительное увеличение Э во влажном воздухе по сравнению с сухим. Э возрастает приблизительно пропорционально относительной влажности, что указывает на отсутствие влияния естественной структуры минерала на Э. Явление «смывания» в процессе изменения влажности, вероятно, объясняется образованием жидкой пленки на поверхности эманирующего тела, в которой растворена соль радиоизотопов Ra, находящихся на поверхности. Р. Аистова

6Б362. **Результаты трехлетнего систематического измерения ядерных осадков.** Santholzer V. Results of three-year systematic measurement of nuclear fall-out. «Чехосл. физ. ж.», 1960, **B10**, № 8, 595—602 (англ., рез. русск.).—Приведены результаты системати. измерений радиоактивности дождевых осадков (с 1 ноября 1956 — 1 февраля 1960) и ядерных осадков (1 ноября 1958 — 1 февраля 1960 г.). Показано, что после прекращения ядерных испытаний (1 ноября 1958) наблюдается уменьшение накопления активности, особенно резкое с июля 1959 г. Показано также, что образцы осадков с большой активностью содержат сравнительно незначительную дополнительную активность от более ранних ядерных испытаний. Показатель $n$ в ур-нии спада активности осадков: $A = at^{-n}$ равен в течение первых 4 месяцев после испытаний 1,2, позднее — 1,5. Проведено измерение энергии β- и γ-лучей и показано, что характер γ-излучения изменяется в зависимости от возраста образцов. Из резюме авторов

---

**См. также:** Ядерные свойства 6Б4—6Б45, 6Б48, 6Б50, 6Б60. Изотопные эффекты 6Б136, 6Б380, 6Б460, 6Б586. Изотопный обмен 6Б555, 6Б705, 6В89. Химия радиоактивных элементов 6Б710, 6Д54, 6Д55, 6Д91, 6Д117—6Д119. В исследовании: кинетики и механизма р-ций 6Б545, 6Б547, 6Б548, 6Б551; строения хим. соединений 6В56; в физ.-хим. исследованиях 6Б315—6Б317, 6Б570, 6Б701, 6В13; в биохимии 6С15, 6С16, 6С78, 6С79, 6С82, 6С111, 6С114, 6С121, 6С125, 6С127, 6С137, 6С144, 6С145, 6С158, 6С167, 6С218, 6С237, 6С239, 6С259, 6С264, 6С265, 6С269, 6С282, 6С296, 6С316, 6С339, 6С341, 6С373, 6Т379, 6С407, 6С440, 6С452, 6С483, 6С500, 6С587, 6С588, 6С595, 6С616, 6С622, 6С624, 6С647, 6С658, 6С660, 6С662, 6С682, 6С688, 6С689, 6С738, 6С771—6С773, 6С775, 6С778, 6С783, 6С786—6С790, 6С794—6С796, 6С810, 6С819, 6С827, 6С830, 6С836, 6С842, 6С849, 6С858, 6С863, 6С864, 6С872, 6С884, 6С905, 6С907—6С909, 6С927, 6С931, 6С933, 6С934, 6С945, 6С946, 6С960, 6С979, 6С982, 6С997, 6С998, 6С1002, 6С1010, 6С1012, 6С1019, 6С1023, 6С1028, 6С1030, 6С1035, 6С1037, 6С1042, 6С1043, 6С1052, 6С1053, 6С1100, 6С1132, 6С1170, 6С1172, 6С1302, 6С1320, 6С1349, 6С1380, 6С1384, 6С1413, 6С1441, 6С1492, 6С1528, 6С1545; в пром-сти 6К2, 6К175; в аналитич. химии 6Д89, 6Д100, 6Д140. Хим.-технологич. вопросы ядерной техники 6К1, 6К3, 6К4, 6К6, 6К7, 6К9. Изотопы в геохимии и космохимии 6Г39, 6Г103—6Г116. Защита от излучений 6И375. Радиоактивные отходы 6И280. Аппаратура для работы с изотопами 6И374, 6И376. Сверхтонкая структура основного состояния стабильных изотопов европия 6Б58; рисунки 6Б59



## ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. А. Соколов*

6Б363. **О статистической механике неравновесных процессов.** Uhlhorn U. On statistical mechanics of non-equilibrium phenomena. «Arkiv fys.», 1960, **17**, № 3-4, 193—232 (англ.).—Структурная функция для энергии (energy-structure funktion) определяется как число уровней энергии системы, расположенных ниже некоторого значения энергии; она зависит от этого значения и, кроме того, является функционалом гамильтониана. Для систем в нестационарном состоянии вводится представление об обобщенной структурной функции. Она определяется путем разбиения области изменения макроскопических наблюдаемых на интервалы, которые в совокупности образуют некоторое конечномерное эвклидово пространство; обобщенная структурная функция представляет собой меру в этом пространстве. Исследуются некоторые свойства обобщенной структурной функции, главным образом те, которые связаны с точечными преобразованиями, сохраняющими инвариантной меру (напр., ур-ния движения, отражения времени и т. п.), в классическом и квантовом случаях. Рассматривается обобщение на случай бесконечного числа наблюдаемых. Подробно исследуется представление о несжимаемом «течении» совокупности изображающих точек в фазовом пространстве, а также вопросы эргодичности и необратимости. А. Алмазов

6Б364. **Макроскопические наблюдаемые и обобщенные канонические ансамбли.** Uhlhorn Ulf. Macroscopic observables and generalized canonical ensembles. «Arkiv fys.», 1960, **17**, № 3—4, 233—255 (англ.).—Рассматривается система, совокупность фазовых переменных $\zeta$ которой произвольна во всех отношениях. Для точек этого пространства определена мера $\mu(d\zeta)$, $\mu$ — непрерывная вероятностная мера, которая имеет вид: $\exp[-(1/\varkappa)\sigma(\zeta)]\mu(d\zeta)$, где $\varkappa$ — постоянная Больцмана. Макроскопич. состояние системы характеризуется набором $A = \alpha \equiv (\alpha^1, \alpha^2, \ldots, \alpha^n)$ экстенсивных переменных, каждому из которых соответствует функция $a^\mu(\zeta)$ (случайная переменная). Вводятся $n$ связей, ограничивающих изменение экстенсивных переменных $B = \beta \equiv (\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n)$. Формулируются следующие постулаты: a) функции $\sigma_\beta(\zeta)$ должны удовлетворять условиям нормировки: $\int \exp[-\beta_\mu a^\mu(\zeta)/\varkappa]\mu(d\zeta) < +\infty)$ b) для произвольных постоянных $\lambda_1, \lambda_2 \ldots \lambda_n$,

$$\int_Z [\lambda_\mu a^\mu(\zeta)]^2 \exp[-\beta_\mu a^\mu(\zeta)/\varkappa]\mu(d\zeta) < +\infty,$$

c) случайные переменные $a^\mu(\zeta)$ линейно независимы. Распределения, удовлетворяющие этим постулатам, названы обобщенными канонич. распределениями. Подробно рассматриваются свойства таких распределений. Выведены обобщенные термодинамич. соотношения. Сформулированы условия устойчивости. Обсуждаются асимптотич. свойства обобщенных распределений в связи с предельными теоремами. Выяснена связь таких распределений с классич. случаем. В приложении рассматривается математич. структура обобщенных канонич. распределений. А. Алмазов

6Б365. **К основанию линейной теории необратимых процессов. I, II.** Uhlhorn U. On the foundations of the linear theory of irreversible processes. I, II. «Arkiv fys.», 1960, **17**, № 3-4, 257—272; 273—314 (англ.).—*I.* На основе изложенных ранее представлений (см. реф. 6Б364) рассматривается система, которую можно характеризовать конечным числом тер-

модинамич. координат. Основное внимание уделяется логич. обоснованию линейной термодинамики необратимых процессов. Отмечается, что любой процесс в системе рассматриваемого типа можно представить как наложение двух процессов, один из которых является строго обратимым, а другой — строго необратимым. Такое разложение однозначно: оно близко связано с теоретико-вероятностной интерпретацией теории. Для открытых систем, на которые наложены внешние связи, зависящие, возможно, от времени, вводится диссипативная функция, которая зависит только от состояния системы. Эта функция монотонно убывает со временем и характеризует приближение системы к состоянию (вообще говоря, зависящему от времени), которое определяется внешними связями и не зависит от начального состояния системы. В частности, при независимости связей от времени это конечное состояние является стационарным. Для систем, удовлетворяющих принципу детального равновесия, т. е. описываемых термодинамич. координатами, инвариантными по отношению к обращению времени, одна из возможных диссипативных функций представляет собой возникновение энтропии.

*II.* Дается теоретико-вероятностная интерпретация линейной теории необратимых процессов. Изложение ведется на основе теории стационарных стохастич. процессов в надлежащим образом определенном гильбертовом пространстве. Формальная структура этого пространства сходна с той, которая используется в квантовой механике, и эта аналогия в ряде случаев используется. Разделение стационарных стохастич. процессов на детерминистические и недетерминистические (Wold H. A study in the analysis of stationary time series, 1938) соответствует разделению физ. явлений на необратимые и обратимые. При этом можно необратимый процесс всегда считать порожденным «полностью случайным» механизмом. Связь между стохастич. процессом и порождающим его механизмом выясенена в форме «каузального представления» стохастич. процесса. Рассматривается приложение линейной теории стохастич. процессов к статистич. механике. А. Алмазов

6Б366. **Статистико-механический подход к неравновесной термодинамике.** Uhlhorn Ulf. Statistical mechanical approach to non equilibrium thermodynamics. «Arkiv fys.», 1960, 17, № 3-4, 343—360 (англ.).— В применении к неравновесной термодинамике развиваются идеи автора, изложенные в других работах (см. реф. 6Б364). Соотношения Онзагера доказываются на основе представления о гильбертовом пространстве, в котором задана вероятностная мера (см. реф. 6Б363). В связи с вопросами обоснования неравновесной термодинамики обсуждается принцип микроскопич. обратимости (симметрия по отношению к обращению времени), теория флуктуаций и предположение о том, что макроскопич. ур-ния движения (напр., соотношение между градиентом т-ры и потоком тепла или между градиентом конц-ии и потоком массы) применимы к флуктуациям. Показано, что для вывода соотношений Онзагера нет необходимости использовать спец. модели, описанные ранее (РЖХим, 1956, № 20, 64423). Общий подход, предлагаемый автором, можно использовать и в квантовомеханич. случае. А. Алмазов

6Б367. **Соотношения взаимности Онзагера для нелинейных систем.** Uhlhorn U. Onsager's reciprocal relations for non linear systems. «Arkiv fys»., 1960, 17, № 3—4, 361—368 (англ.). — В линейном приближении термодинамики необратимых процессов потоки линейно выражаются через силы: $d\alpha^{\mu}/dt = L^{\mu\nu}\xi_{\nu}$ (по дважды повторяющимся индексам — суммирование). При этом справедливы соотношения взаимности Онзагера: $T_{\mu'}{}^{\mu}T_{\nu'}{}^{\nu}L^{\mu'\nu'} = L^{\nu\mu}$, где $T_{\nu}{}^{\mu}$— оператор обращения времени; $T_{\mu'}{}^{\mu}T_{\nu}{}^{\mu'} = \delta_{\nu}{}^{\mu}$. Показано, что в нелинейном случае, когда правая часть соотношения $d\alpha^{\mu}/dt = d^{\mu}$ не выражается линейно через силы, следствием инвариантности ур-ний движения по отношению к обращению времени является соотношение: $d\alpha^{\mu}/dt = f(\alpha)^{-1} \times \partial[L^{\mu\nu}(\alpha) f(\alpha)]/\partial\alpha^{\nu} = L^{\mu\nu}(\alpha)\,\partial \lg f(\alpha)/\partial\alpha^{\nu} + \partial L^{\mu\nu}(\alpha)/d\alpha^{\nu}$. Здесь $f(\alpha)$ — плотность распределения величины $\alpha$ при термодинамич. равновесии, и величины $L^{\nu\mu}(\alpha)$ удовлетворяют ур-нию: $T_{\mu'}{}^{\mu}T_{\nu'}{}^{\nu}L^{\mu'\nu'}(T\alpha) = L^{\nu\mu}(\alpha)$. В частности, когда равновесное распределение — гауссово, эти соотношения превращаются в соответствующие выражения линейной термодинамики. При доказательстве используются, в частности, условия Колмогорова (Гнеденко Б. В. Курс теории вероятностей), но не предполагается, что рассматриваемый необратимый процесс является процессом Маркова. А. Алмазов

6Б368. **Возникновение энтропии и волны сжатия.** Rosen Gerald. Entropy production and pressure waves. «Phys. Fluids», 1960, 3, № 2, 188—190 (англ.).— На основе гидродинамич. теории волн сжатия с конечной амплитудой (Lamb H. Hidrodynamics. Cambridge, 1924, p. 456) рассматривается одномерное распространение такой волны с целью введения в ур-ния гидродинамики величины, характеризующей возникновение энтропии. Вводится массовая координата $\psi$ согласно соотношениям: $\rho = \partial\psi/\partial x$, $\rho u = -\partial\psi/\partial t$ ($\rho$ — плотность, $u$ — скорость потока), и выводится волновое ур-ние для давления, имеющее вид: $A\partial^2 P/\partial t^2 - \partial^2 P/\partial\psi^2 = C(\partial P/\partial t)^2 + D(\partial P/\partial t) + E$, где $A = A(P, S) \equiv (1/\rho^2)\cdot(\partial\rho/\partial P)_S > 0$, $B = B(P, S) \equiv -(1/\rho^2)(\partial\rho/\partial S)_P > 0$, $C = C(P, S) \equiv -(\partial A/\partial P)_S$, $D = D(P, S) \equiv (1/B)\cdot[\partial(B^2 Q)/\partial P]_S$, $E = E(P, S) \equiv Q[\partial(BQ)/\partial S]_P$, $Q(P, S) = \partial S/\partial t$ и остальные обозначения имеют обычный смысл. Правую часть волнового ур-ния для давления можно рассматривать как источник, порождающий волны сжатия. Силой (strength) волны названа величина: $\Sigma = (1/2)\int_{-\infty}^{\infty}[A(\partial P/\partial t)^2 + (\partial P/\partial\psi)^2 - \int_0^t C(\partial P/\partial t)^2 dt]d\psi$. Показано, что величина сохраняется, когда энтропия каждой частицы среды не меняется со временем. На примере идеального газа показано, что увеличение или уменьшение силы волны связано с соответствующим изменением энтропии. А. Алмазов

6Б369. **Квантовая статистика неидеальных систем.** Stillinger Frank H., Jr, Kirkwood John G. Quantum statistics of nonideal systems. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 2, 361—369 (англ.).—Предложено новое разложение по группам логарифма большой статистич. суммы для системы взаимодействующих частиц. В разложении не используется предположение о слабости взаимодействия частиц, и результаты применимы к системам со сколь угодно сильным взаимодействием. Идея разложения состоит во введении наряду с гамильтонианом системы видоизмененного гамильтониана, с тем чтобы отделить эффекты квантовой статистики (т. е. симметрии волновых функций) от эффектов межчастичных взаимодействий; разложение производится на основе теоремы о возможности разделения всех возможных перестановок на группы несвязанных циклич. перестановок. Такое разложение выполнено для идеальных газов фермионов и бозонов. В общем случае квантовомеханич. групповые интегралы определяются так же, как и в классич. статистике, через формальное разложение активности в ряд по групповым интегралам. Однако квантовомеханич. групповые интегралы не полностью аналогичны классическим. Существенную роль играет неразличимость частиц. Ур-ние состояния, выраженное через групповые интегралы, имеет параметрич. форму. А. Алмазов

**6Б370. Принцип аддитивности применительно к термодинамическим функциям.** Krupkowski Aleksander, Szpunar Kazimierz. Zasada addytywności w zastosowaniu do funkcji termodynamicznych. «Arch. hutn.», 1959, 4, № 2, 123—131 (польск.; рез. русск., англ.).—Используя свойства однородных функций первого порядка, авторы в дополнение к ур-ниям Гиббса и Гиббса — Дюгема приводят выражения для $d \ln \Phi$ и $\Sigma n_i d \ln (\bar{\Phi}_i/\Phi_0)$, где $\Phi$ — заместительное давление (заместительное давление $\Phi$ определяется из $RT \ln \Phi = \int_1^P V dP$; понятие это введено Крупковским (РЖХим, 1957, № 8, 26066). В. С.

**6Б371. Вариационные принципы для химического равновесия.** Dorn W. S. Variational principles for chemical equilibrium. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 5, 1490—1492 (англ.).— Рассматривается задача расчета равновесия для смеси идеальных газов, находящихся при постоянном внешнем давлении и т-ре. Указывается, что при программировании машинных вычислений, полезны следующие вариационные принципы. 1. Принцип минимальности безразмерной свободной энергии: $F/RT = \Sigma_j c_j x_j + \Sigma_j x_j \lg (x_j/x^*$ , где $\Sigma_{j=1}^{n} a_{ij} = b_i$, $i = 1, 2, \ldots, m_1$ и $x^* = \Sigma_{j=1}^{n} x_j$; $x_j \geqslant 0$ — мол доли компонент смеси, $c_j = (F_j^0 / RT) + \lg P$, $F_j^0$ — свободная энергия моля $j$-го газа при т-ре $T$ и давл. 1 *атм*, $a_{ij}$ — число атомов элемента $i$ в молекуле газа $j$, $b_i$ — число молей $i$-го элемента во всей смеси, через $n$ обозначено число реагирующих газов, через $m$—число элементов. 2. Принцип максим. вклада в энергию формулируется как необходимость максим. выражения $\Sigma_{i=1}^{m} b_i u_i$ при условии $\Sigma_{i=1}^{m} a_{ij} u_i \leqslant \lg (x_j / x^*) + c_j$, $j = 1, 2, \ldots, n$, где $u_i$ — энергия, вносимая в р-цию $i$-м элементом. Количеств. расчеты выполнены для р-ции, рассматривавшейся ранее (РЖХим, 1958, № 23, 76625). А. Алмазов

**6Б372. О природе внутреннего давления в металлах.** Borelius G. On the origin of the internal pressure in metals. «Arkiv fys.», 1960, 16, № 5, 413—416 (англ.).—Рассмотрен смысл параметра $\alpha$ в предложенном автором ур-нии состояния твердых тел $(\alpha + \Delta P)(\beta + \Delta V) = \alpha\beta$, где $\Delta P$ — внешнее давление, $\Delta V$ — соответствующее изменение объема, $\alpha$ и $\beta$ — константы. В предположении, что $\alpha$ обусловлен силами сцепления, получено, что $\alpha = (2/3)E/V$, где $E$ — кинетич. энергия электронов в металле, а $V$ — объем. Для $E$ получено соотношение $E/\nu^2 = (3\pi^2/10)N^2k^2/\gamma$, где $\nu$ — заряд иона в металле, $N$ — число Авогадро, $k$ — постоянная Больцмана, $\gamma$ — коэф. зависимости электронной теплоемкости от т-ры. Проведено вычисление величин $E$ и $\nu$ для большого числа металлов. Для Li, Na, K, Cu, Ag, Au $\nu = 1$. Однако все элементы второй группы периодической системы, кроме Ca, имеют $\nu = 1$. Л. Миркин

**6Б373. Тепловые эффекты при быстрых изменениях давления в вакуумных системах.** Nordon P., Watt I. C. Heat effects on rapid pressure changes in vacuum systems. «J. Polymer Sci.», 1960, 43, № 141, 267—268 (англ.).—Экспериментально наблюдался тепловой эффект, связанный с резким изменением кол-ва пара или газа в некотором объеме при адиабатич. условиях. Измерения производились медь-константановой термопарой, помещенной в центр 1-*л* колбы. Найдена величина и длительность температурных изменений для водяного пара. Так, при изменении давления от 33,6 до 34,4 и 42 *мм* рт. ст. повышение т-ры и длительность эффекта составили 0,7° и 13,8° и соответственно 0,8 и 2 сек. (начальная т-ра 35°). Уменьшение давления (быстрая откачка) ведет к аналогичному эффекту, но противоположному по знаку. Эффект уменьшается с уменьшением объема. Указано, что подобные температурные изменения могут существенно влиять на кинетику процессов сорбции. В. К.

**6Б374. Некоторые замечания о добавочной теплоемкости сосуда, содержащего жидкий гелий и парамагнитную соль.** Reynolds J. M., Bots G. J. C., Coremans M. J. F. J. Some remarks on the extra heat capacity of a vessel containing liquid helium and a paramagnetic salt. «Physica», 1960, 26, № 5, 348—350 (англ.).—Между 0,4 и 1° K измерена теплоемкость калориметра, содержащего 20,7 *г* медно-калиевого сульфата (I) и 1,27 *г* жидкого гелия; объем паров гелия $\sim$2 *см*$^3$. Измеренные значения были больше величин, подсчитанных из теплоемкостей соли и жидкости, полученных другими авторами. Дополнительное поглощение теплоты, того же порядка величины, было обнаружено ранее (РЖФиз 1959, № 7, 15218; 1960, № 12, 32544) в экспериментах по механо-калорич. эффекту. Добавление 14 *г* стеклянного порошка с зернами размером от 0,07 до 0,1 *мм* не изменило величины этого эффекта, что не позволяет его связать с адсорбцией He. Измерения с другим калориметром с применением перекристаллизованного I совпали с расчетом. Анализ первого образца I показал излишек меди. Уд. теплоемкость $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при 0,7° K в 100 раз больше, чем теплоемкость I; таким образом эффект может быть объяснен небольшой примесью этого в-ва в I. В ранее опубликованные работы (Kramers H. C. и др., «Physica», 1952, 18, 329; DeKlerk D. «Physica», 1946, 12, 513), выполненные с применением того же образца I, вкралась та же погрешность. И. Калинкина

**6Б375. Применение дифференциального криометра в термометрии.** Plebański T. Application of differential cryometer in thermometry. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 4, 181—184 (англ.; рез. русск.).—Проведены определения т-ры тройной точки воды в двух дифференциальных криометрах Свентославского (Swietoslawski W. «J. Phys. Chem.», 1943, 47, 590), изготовленных из различных сортов стекла. Использовалась дважды перегнанная, освобожденная от газов вода. В криометрах замораживали 10% воды так, что получался тонкий слой льда на пробирке для термометра или на внутренней стенке криометра. При измерениях криометры находились в сосудах Дьюара, установленных в ледяном термостате. Т-ру измеряли Pt-термометром сопротивления и мостом Мюллера. Отмечено понижение тройной точки на 0,0003—0,0005° при хранении воды в криометрах в течение 1 месяца, что, по-видимому, обусловлено частичным растворением стекла в воде. После 3- и 5-кратной перекристаллизации воды, проводившейся в самих криометрах, начальное значение т-ры тройной точки восстанавливалось. Воспроизводимость результатов ±0,0002°. Г. Гальченко

**6Б376. Термические свойства кристаллов галогенидов щелочных металлов. III. Данные о спектрах на основании теплоемкости.** Barron T. H. K., Morrison J. A. The thermal properties of alkali halide crystals. III. The inversion of the heat capacity. «Proc. Roy. Soc.», 1960, A256, № 1286, 427—439 (англ.).—Продолжено (сообщение II, РЖХим, 1958, № 19, 63654) обсуждение вопроса о том, какую информацию о спектрах можно получить из эксперим. данных по теплоемкости кристалла. Наиболее подробно рассмотрен NaCl. Моменты частотного спектра (момент $n$-го порядка определяется как среднее значение $n$-й степени частоты: $\mu_n = \overline{\nu^n}$) и разложение по степеням частоты $\alpha\nu^2 + \beta\nu^4 + \ldots$ не дают полной информации о спектре, содержащейся в эксперим. теплоемкости. Однако они существенны для определения спектра в целом. Особенно важны отрицательные моменты, которые табулированы для NaCl, NaJ, KCl, KBr и KJ. Детальная форма низкочастотного разложения спект-

ра может быть определена по эксперим. теплоемкости. Кроме того, можно получить некоторые данные о средних частотах. Более или менее подробной информации о высокочастотной части спектра получить нельзя. Данные о теплоемкости NaCl подтверждают в общих чертах теоретич. расчеты (Kellerman E. W. «Philos. Trans.», 1940, **238A**, 513; «Proc. Roy. Soc.», 1941, 178A, 17; РЖХим, 1960, № 18, 72458; № 20, 80083). При тщательных измерениях по теплоемкости можно судить и об ангармонич. эффектах.

А. Алмазов

6Б377. **Влияние диполь-дипольного взаимодействия на удельную теплоемкость парамагнитной соли.** Joseph R. I., Van Vleck J. H. Influence of dipole-dipole coupling on specific heat of a paramagnetic salt. «J. Chem. Phys.», 1960, **32**, № 5, 1573—1574 (англ.).—С целью учета членов, пропорциональных $T^{-4}$, в теплоемкости решетки, между узлами которой существует диполь-диполное взаимодействие, рассматривается гамильтониан (Van Vleck J. H., «J. Chem. Phys»., 1937, 5, 322): $H = P - \alpha Q$, где $P = \Sigma_{j>i} w_{ij}$, $Q = \Sigma_i J_{zi}$, $\alpha = g\beta H_0$, $w_{ij} = g^2\beta^2 r_{ij}^{-3} [(1+v_{ij}) \mathbf{J}_i\mathbf{J}_j - 3r_{ij}^{-2}(\mathbf{J}_i\mathbf{r}_{ij})(\mathbf{J}_j\mathbf{r}_{ij})]$. Описанным ранее методом (РЖХим, 1959, № 7, 22404) с учетом обмена только между ближайшими соседями для простой куб. решетки найдено: $C_v = Nk\,[2{,}8(\tau/T)^2 - 3{,}7(\tau/T)^3 + 0{,}9(\tau/T)^4 + \ldots]$, где $\tau$ — характеристич. т-ра, определяемая соотношением: $\tau = g^2\beta^2 NJ\,(J+1)/k$. С целью сопоставления с экспериментом рассмотрен случай гранецентр. решетки с $J = S = {}^1/_2$. Получено: $C_v = R\,[2{,}4(\tau/T)^2 - 4{,}4(\tau/T)^3 - 5{,}8(\tau/T)^4 + \ldots]$, что хорошо согласуется с опытом (Hebb M. H., Purcell E. M. «J. Chem. Phys»., 1937, 5, 338).

А. Алмазов

6Б378. **Ядерная квадрупольная и электронная теплоемкости висмута.** Phillips Norman E. Nuclear quadrupole and electronic heat capacities of bismuth. «Phys. Rev.», 1960, **118**, № 3, 644—647 (англ.).—Описанным ранее методом (РЖХим, 1960, № 11, 41835) измерена в интервале т-р 0,1—2° К теплоемкость $c$ поликристаллич. Bi (размер зерна $\sim$1 *см*) чистотой 99,999%. Зависимость $c$ от т-ры ($T$) выражается ф-лой: $c = 2{,}8\cdot10^{-7}\ T^{-2} + 2{,}1\cdot10^{-5}\ T + 1944\ \ (T/\theta)^3$ *дж/моль град*, причем характеристич. т-ра $\theta = 120{,}4 - 0{,}6\,T^2$. Первый член в выражении для $c$ обусловлен упорядочением ядерных электрич. квадрупольных моментов в градиентах электрич. поля решетки; для константы квадрупольного взаимодействия получено значение 25 *Мгц*. Второй член описывает электронную теплоемкость. С использованием зонной схемы Джонса для Bi получено, что средняя эффективная масса дырок в валентной зоне составляет 0,9 массы электрона. Т-ра максимума $c$, обусловленного упорядочением квадрупольных моментов, составляет по порядку величины $10^{-3}$° К. Результаты сопоставлены с литературными данными.

По резюме автора

6Б379. **Постоянные потенциальной энергии, постоянные возмущения вращения и термодинамические свойства $H_2C{=}C{=}O$ и $D_2C{=}C{=}O$.** Sundaram S., Cleveland Forrest F. Potential energy constants, rotational distortion constants, and thermodynamic properties of $H_2C{=}C{=}O$ and $D_2C{=}C{=}O$. «J. Chem. Phys.», 1960, **32**, № 5, 1554—1556» (англ.).—На основании колебательных спектров методом подбора вычислены 24 силовые постоянные потенциальной энергии кетена, представленной общей квадратичной функцией. Авторы задавались значениями силовых постоянных, соответствующих растяжениям связей (испытывался ряд вариантов), и вычисляли остальные, добиваясь лучшего совпадения. Значения подобранных силовых постоянных растяжения связей C=O и C=C значительно отличаются от данных Арендейла и Флетчера (РЖХим., 1957, № 24, 76429). По силовым постоянным были рассчитаны частоты кетена (I) и дейтерокетена (II) и сравнены с наблюдаемыми. Результаты работы были использованы также для вычисления постоянных возмущения I и II по методу Кивельсона и Вильсона (Kivelson D., Wilson E. B. «J. Chem. Phys.», 1952, 20, 1575; 1953, **21**, 1229; РЖХим, 1955, № 17, 36678). Табулированы $D_j$, $D_{jk}$, $D_k$, $R_5$ $R_6$ и $\delta_j$. Частоты колебаний (в случае II рассчитанные) были применены для вычисления термодинамич. функций I и II (гармонич. колебания, жесткое вращение). Табулированы $(H^0 - E_0^0)/T$, $-(F - H_0^0)/T$, $S^0$ и $c_p^0$ для идеального газового состояния в интервале 100—1000° *K* (ср. Drayton L. G., Thompson H. W. «J. Chem. Soc.», 1948, 1416).

И. Годнев

6Б380. **Изотопный эффект в термодинамических функциях некоторых органических дейтеросоединений в идеальном газовом состоянии.** Журавлев Е. З., Рабинович И. Б. «Тр. по химии и хим. технол.» [Горький], 1959, вып. 3, 475—485.—На основании литературных данных по частотам колебаний, атомным расстояниям и барьерам внутреннего вращения для интервала 100—1000° К выполнено вычисление в идеальном газовом состоянии термодинамич. функций изобутанов $HC(CH_3)_3$, $DC(CH_3)_3$, $HC(CD_3)_3$, $DC(CD_3)_3$; нитрометанов $CH_3NO_2$ и $CD_3NO_2$; метанолов $CH_3OH$, $CH_3OD$, $CD_3OH$, $CD_3OD$; этанолов $C_2H_5OH$ и $C_2H_5OD$, нормальных пропиловых спиртов $C_3H_7OH$ и $C_3H_7OD$; изопропиловых спиртов $C_3H_7OH$ и $C_3H_7OD$; формальдегидов HCHO и DCDO, ацетальдегидов $CH_3CHO$, $CD_3CHO$ и $CD_3CDO$ и кетонов $H_2C_2O$, $HDC_2O$ и $D_2C_2O$ (ср. реф. 6Б379). В указанном интервале т-р через 100° табулированы $H^0 - E_0^0/T$, $-(\Phi^0 - E_0^0)/T$, $S^0$ и $c_p^0$. В конце статьи обсуждены качеств. закономерности изменения термодинамич. функций при замене H на D. Почти во всех таблицах сумма $(H^0 - E_0^0)/T$ и $-(\Phi^0 - E_0^0)/T$, которая должна быть равна $S^0$, отличается от последней на 0,1—3,5 энтр. ед.

И. Годнев

6Б381. **Термодинамические функции воздуха при высоких температурах.** Ступоченко Е. В., Самуйлов Е. В., Плешанов А. С., Рождественский И. Б. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 6, 1265—1274 (рез. англ.).—Обсуждена методика вычисления термодинамич. свойств воздуха в интервале т-р 12 000—20 000° К и давлений от 0,001 до 1000 *атм* (ср. Ступоченко Е. В. и др. Сб. работ ЛФГ ЭНИН АН СССР: «Физическая газодинамика и некоторые вопросы горения»). При нормальных условиях был принят следующий исходный состав воздуха (об. %): $N_2$ 78,08, $O_2$ 20,95, Ar 0,97; допускалось, что влиянием других примесей можно пренебречь. В указанном выше интервале т-р при давлениях 0,001—1 *атм* принимались во внимание следующие составные части: N, O, Ar, электроны и однозарядные и двухзарядные ионы N, O, Ar; при давлениях 1—1000 *атм* — $N_2$, $O_2$, NO, N, O, Ar, $N^+$, $O^+$, $Ar^+$ и электроны. Сходимость статистич. сумм составных частей обеспечивалась путем рассмотрения каждого возбужденного состояния как отдельного сорта частиц с учетом размеров каждого сорта (см. Fermi E. «Z. Phys.», 1924, 26). Взаимодействие заряженных частиц учитывалось по методу Дебая и Хюккеля. На основании термодинамич. функций составных частей и констант равновесия р-ций диссоциации и ионизации вычислялся состав воздуха при различных т-рах и давлениях, а затем термодинамич. свойства воздуха. Результаты расчетов приведены в виде шести чертежей, на которых построена сетка изобар, передающих температурную зависимость уд. энтальпии, уд. энтропии, $c_p$, $c_v$, кажущегося мол. веса и скорости звука. Седьмой чертеж передает состав воздуха при $p = 1$ *атм*. Максим. ошибка при вычислении термодинамич. функций воздуха при $p = 1000$ *атм* и $T = 20\,000$°К составляет, по оценке авторов, $\sim$1%.

И. Годнев

6Б382. **Теплоемкость нитробензола в дисперсной системе нитробензол-стекло.** Поповский Ю. М. «Тр. Одесск. гидрометеорол. ин-та», 1959, вып. 20, 21—25.

Измерена средняя теплоемкость нитробензола (I) в интервале т-р 20—46° в дисперсной системе I + стеклянный порошок. Препарат I очищался трехкратной вакуумной перегонкой. Поверхность стеклянного порошка обрабатывалась различными методами (хромовой смесью (1), плавиковой к-той (2), электрическим током (3), пламенем (4)). В зависимости от метода обработки получены следующие значения $\overline{C}_p$ для I (*кал/г град*): 0,335 ± 0,009 (1); 0,378 ± 0,017 (2); 0,301 ± ± 0,015 (3); 0,391 ± 0,09 (4); 0,384 ± 0,011 (без обработки). $\overline{C}_p$ свободного I найдена равной 0,369 ± ± 0,002 *кал/г град*. Разность между значениями $\overline{C}_p$ для I в дисперсной системе и $\overline{C}_p$ свободного I в общем тем больше, чем выше величина коэф. трения покоя стекла по стеклу для соответствующей обработки поверхности. Приведены теоретич. соображения по этому вопросу. В. Леонидов

6Б383. **Термодинамические свойства дифенилдодекана ($C_{24}H_{34}$) в области температур от 13,3° до 298,18° К.** Карашарли К. А., Стрелков П. Г. «Мэ'рузэлэр, АзэрбССР елмлэр. акад., Докл. АН АзербССР», 1960, **16**, № 3, 249—253 (рез. азерб.).—С помощью описанной ранее методики (РЖХим, 1955, № 1,204) измерены следующие свойства дифенилдодекана (чистота образца 99,11 мол.%): теплоемкость в интервале 13—298° К (табулированы эксперим. и выравненные значения теплоемкости); т-ра плавления 281,25 ± 0,02° К; т-ра тройной точки 281,4 ± 0,02° К и теплота плавления 9284 ± ± 50 *кал/моль*. В интервале 13,3—15,8° К температурная зависимость теплоемкости описывается куб. законом Дебая. В области 181—199° К обнаружен пик кривой теплоемкости, вероятно обусловленный фазовым переходом, связанным с изменением кристаллич. структуры. Интегральная теплота фазового перехода 460,7 *кал/моль*. На основании измеренных величин вычислены: энтропия дифенилдодекана $S^0_{298,16}$ = 163,7 ± ± 0,6 энтр. ед., энтропия плавления $\Delta S$(пл.) = 33,0 энтр. ед. и $H^0_{298,16} - H_0$ = 28 672 ± 100 *кал/моль*. И. Годнев

6Б384. **Температурная зависимость теплоемкости некоторых сплавов твердых растворов на основе меди.** Панин В. Е., Грибанов С. А., Зилинг К. К., «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 2, 121—126.— Теплоемкость $c_p$ ряда сплавов твердых р-ров меди с цинком (5 ат.% Zn), алюминием (5, 10 и 15,9 ат. % Al) и никелем (5 и 10 ат.% Ni) измерена с точностью ~1% до 600°. Кратко описан метод непрерывного нагрева и аппаратура, разработанная авторами. Все сплавы, кроме одного, показывают монотонное возрастание $c_p$ с повышением т-ры, причем выполняется закон аддитивности. Сплав с 15,9 ат. % Al является твердым р-ром, близким к границе растворимости; $c_p$, измеренное после предварительного отжига, выше аддитивного значения в области от ~300° и выше. При закалке сплава максимум на кривой теплоемкости сменяется минимумом, причем т-ра экстремума снижается с повышением т-ры закалки. Высказано предположение, что обнаруженная аномалия связана с образованием в сплаве сверхструктуры при нагревании. А. Грановская

6Б385. **Определение теплот плавления некоторых галогенидов металлов. Соотношение между энтропией плавления и кристаллической структурой.** Blanc Madeleine. Contribution a l'établissement des chaleurs de fusion de quelques halogénures métalliques. Relation entre l'entropie de fusion et la structure cristalline. «Ann. phys.», 1960, 615—653 (франц.).—Изложен принцип высокотемпературного криометрич. метода определения теплот плавления и обсуждены условия его применения. Описаны эксперим. установка и методика работы; достижимая на установке точность определений теплоты плавления оценена равной 4%. Определены теплоты плавления (*кал/моль*; в скобках — т-ра в °К) 14 галогенидов металлов: NaBr 5520 ± 220 (1014); KBr 5930 ± 240 (1005); NaJ 5300 ± 210 (926); KJ 6000 ± 240(952); LiCl 3850 ± 150(876); LiBr 3020 ± ± 120(819); $SrCl_2$ 4050 ± 160(1143); $BaCl_2$ 5400 ± ± 270 (1229); $BaBr_2$ 7000 ± 350 (1126); AgCl 2900 ± ± 120(725); AgBr 2100 ± 100(691); $PbCl_2$ 5700 ± ± 280(768); $PbBr_2$ 5000 ± 300(640); $PbJ_2$ 3900 ± ± 240(678). Отмечено, что для галогенидов щелочных металлов, являющихся ионными соединениями с однотипной кристаллич. структурой, энтропия плавления $S_F$ постоянна и близка к 6 *ккал/град моль*, если отношение радиусов катиона и аниона $r^+/r^- > 0{,}414$; при $r^+/r^- < 0{,}414$ (LiCl; LiBr) $S_F < 6$ и убывает с уменьшением отношения $r^+/r^-$. Низкие значения $S_F$ для LiCl и LiBr объясняются изменением энергии колебания ионов $Li^+$ при плавлении этих солей. Значения $S_F$ для галогенидов щел.-зем. металлов различаются между собой ввиду различия их кристаллич. структур и (предполагаемого) наличия в расплавах не только простых ионов, но и недиссоциированных молекул и комплексных ионов. Для солей, не являющихся чисто ионными соединениями, значения $S_F$ совпадают при одинаковой кристаллич. структуре ($PbCl_2$; $PbBr_2$), но $S_F \neq 6$ энтр. ед. Низкие значения $S_F$ для AgCl и AgBr объясняются изменением состава комплексов при плавлении и наличием дефектов кристаллич. решетки. Г. Гальченко

6Б386. **Теплота реакции перехода σ-фазы в α-твердый раствор в системе железо-хром.** Корнилов И. И., Матвеева Н. М., «Ж неорган. химии», 1960, **5**, № 6, 1387—1388.—Величины тепловых эффектов перехода σ-фазы (на основе соединения FeCr) в α-твердый р-р системы Fe — Cr определены термографич. методом. Сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу и длительному изотермич. отжигу. Теплоты превращения для сплавов с содержанием от 45,8 до 50,8 ат. % Cr меняются, в зависимости от состава, от 1,06 до 0,78 *ккал/г-атом*. Наибольшая теплота превращения отвечает наивысшей т-ре превращения. Сплавы с бóльшей скоростью превращения имеют бóльшую теплоту превращения и наоборот. А. Грановская

6Б387. **Теплоты смешения в бинарных системах ртути с цинком, кадмием, индием, таллием, оловом, свинцом и висмутом.** Wittig Franz Eberhard, Scheidt Peter. Die Mischungswärmen in den binären Systemen des Quecksilbers mit Zink, Cadmium, Indium, Thallium, Zinn, Blei und Wismut. «Naturwissenschaften», 1960, **47**, № 11, 250—251 (нем.).—В высокотемпературном калориметре измерены теплоты смешения в жидких бинарных системах на основе ртути с кадмием, индием, таллием, оловом, свинцом и висмутом при т-рах 200—335° в полном диапазоне конц-ий. Система Hg — Zn вследствие высокой т-ры плавления сплавов исследована до 50 ат. % Zn. Выведенные авторами закономерности зависимости теплот смешения в бинарных сплавах на основе цинка и кадмия от положения второго компонента в периодической системе не выполняются в системах на основе ртути. А. Грановская

6Б388. **Теплоты гидролиза фенилацетата и фенилтиолацетата.** Wadsö Ingemar. Heats of hydrolysis of phenyl acetate and phenyl thiolacetate. «Acta chem. scand.», 1960, **14**, № 3, 561—565 (англ.).—В ранее описанном калориметре (РЖХим, 1959, № 20, 71320) определены при 25° $\Delta H^0$ (*ккал/моль*) гидролиза жидких $C_6H_5OCOCH_3$ — 20,92 ± 0,02 и $C_6H_5SCOCH_3$ — 21,49 ± ± 0,03; $\Delta H^0$ (*ккал/моль*) растворения в водно-спирт. (2 : 3) р-ре 0,8 н. NaOH (конечные конц-ии в-в ~3,45 ммоля в 100 *мл* р-ра) твердого $C_6H_5OH$ —2,64 ± ± 0,02; жидких $C_6H_5SCOCH_3$ —7,10 ± 0,04, $CH_3COOH$ — 11,62 ± 0,02 и $H_2O$ — 0,20 ± 0,01. С использованием полученных данных вычислены $\Delta H^0$ (*ккал/моль*) р-ций

$C_6H_5OCOCH_3$(жидк.) + $H_2O$(жидк.) → $C_6H_5OH$(тв.) + + $CH_3COOH$(жидк.) —6,86 ± 0,06 и $C_6H_5SCOCH_3$ (жидк.) + $H_2O$(жидк.) → $C_6H_5SH$(жидк.) + $CH_3COOH$ (жидк.), —2,97 ± 0,08. На основании оценки $\Delta H$ и $\Delta Z$ указано, что фенилтиолацетат не может являться активным ацилирующим агентом для алкилтиолов.
Б. Тимофеев

6Б389. **Теплоты присоединения анилина и его производных к хлористому кобальту.** Аблов А. В., Кононова-Фрид Ц. Б., Палкин В. А. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 7, 1544—1550.—На основании измерений теплот растворения при 25° в 2 н. HCl определены теплоты (*ккал/моль*) присоединения аналина и его производных к $CoCl_2$ для: $CoCl_2 \cdot 2H_2NC_6H_5$ 18,66; $CoCl_2 \cdot 2$ $n$-$H_2NC_6H_4CH_3$ 12,40; $CoCl_2 \cdot 2$ $n$-$H_2NC_6H_4Cl$ 9,26; $CoCl_2 \cdot 2$ $n$-$H_2NC_6H_4Br$ 9,71. Из полученных данных рассчитаны значения теплот присоединения (*ккал/моль*) газообразных аминов в решетку $CoCl_2$, расширенную до объема, занимаемого продуктом присоединения (мол. решетка) для: $CoCl_2 \cdot 2C_6H_5H_2N$ 43,2; $CoCl_2 \cdot 2$ $n$-$H_2NC_6H_4CH_3$ 45,9; $CoCl_2 \cdot 2$ $n$-$H_2NC_6H_4Cl$ 45,2; $CoCl_2 \cdot 2$ $n$-$H_2NC_6H_4Br$ 44,8. Полученные данные указывают на то, что связь Co—N в продуктах присоединения скорее ковалентная, чем ионно-дипольная. Л. Стороженко

6Б390. **Относительная акцепторная сила $GaCl_3$ и $GaBr_3$ по отношению к пиридину как стандартному лиганду и термохимия комплексных соединений $GaCl_3$ с пиперидином.** Greenwood N. N., Perkins P. G. The relative acceptor strength of gallium trichloride and tribromide towards pyridine as a reference ligand, and the thermochemistry of complexes of gallium trichloride with piperidine. «J. Chem. Soc.», 1960, March, 1145—1151 (англ.).—Определены теплоты образования — $\Delta H°$(обр.), *ккал/моль*, (из кристаллич. $GaCl_3$, $GaBr_3$ и жидких пиридина и пиперидина) в кристаллич. состоянии: $GaCl_3 \cdot C_5H_5N$ (29,8 ± 0,1); $GaCl_3 \cdot 2C_5H_5N$ **(I)** (41,5 ± 0,1); $GaBr_3 \cdot C_5H_5N$ (34,5 ± 0,4); $GaCl_3C_5H_{11}N$ (33,7 ± 2,7) и $GaCl_3 \cdot 2C_5H_{11}N$ (52,1 ± 2,0). Значение $\Delta H°$(обр.) I проверено измерением давления диссоциации I как функции т-ры. Результаты сравнены с аналогичными данными для комплексных соединений $B\Gamma_3$ (РЖХим, 1960, № 20, 80200) и $Al\Gamma_3$ (где Г — галоген) с пиридином и пиперидином. Отмечается, что, за некоторым исключением, относительная акцепторная сила тригалогенидов III-й группы в конденсированной фазе возрастает в ряду Cl < Br < J. Та же зависимость сохраняется для $B\Gamma_3$ и $Ga\Gamma_3$ (для $Al\Gamma_3$ не всегда) в случае комплексообразования в газовой фазе.
В. Леонидов

6Б391. **О влиянии скорости потока на определение равновесных давлений пара методом переноса.** Hofmeister H. K., Haeseler R. V., Glemser O. Zum Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Ermittlunb von Gleichgewichtsdampfdruken mit der Mitführungsmethode. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 513—517 (не.).—Путем переноса йола азотом изучена зависимость кол-ва $n$, захваченного током инертного газа, от скорости потока $v$. При этом необходимая для прямого определения равновесного давления пара пропорциональность кол-ва перенесенного в-ва кол-ву газа переносчика имеет место лишь в определенной области — области насыщения. В случае слишком малых скоростей потока наблюдается кажущееся пересыщение вследствие добавочной диффузии; в случае слишком больших скоростей потока обнаруживается ненасыщенность вследствие медленного поступления в-ва в газовую струю. При наличии диффузии истинное равновесное давление пара рассчитывается по следующей ф-ле: $p_4 = (n/v)RT[1 - \exp(v \cdot l/F_2 \cdot D)]$, где $F_2$ — диаметр трубки прибора, $D$ — коэф. диффузии, $l$ — длина трубки. Данные, относящиеся к области ненасыщенности, обрабатываются с помощью приближения Кармана аналогично расчету теплопередачи в ламинарном потоке. Для перенесенного кол-ва в-ва $n$ в зависимости от $v$, кинематич. вязкости $\nu$ и поверхности $F$ пробы получено следующее выражение $n = (0{,}662\, bD/RT \cdot \sqrt{(w_s x)/\nu} \cdot \sqrt[3]{\nu/D}\,(p_0 - p_s)$, где $w_s$ — линейная скорость газа, соответствующая насыщ. пару в-ва, $x$ — длина пробы, $b$ — ширина пробы. Указанные ф-лы, справедливые для небольших парц. давлений, проверены в области ненасыщенности, т. е. больших скоростей потока газа-носителя. Эксперим. данные сведены в таблицу и представлены графически. В. Василевский

6Б392. **Упругость пара йодистого кадмия и бромистого кадмия.** Толмачева Т. А., Андриновская Т. Л. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1960, № 10, 131—136 (рез. англ.).—Методом потока (газ-носитель — азот) определено давление паров: 1) $CdJ_2$ (выше т-ры плавления) $\lg P$ ($CdJ_2$, *атм*) = —13870,2 · 1/$T$ + 43,4 lg $T$ + + 0,0603 $T$ — 0,0000337 $T^2$ — 171,7 (727—873° К); ввиду того, что для $CdJ_2$ зависимость $\lg P$ — $1/T$ нелинейна, энтальпия и энтропия испарения $CdJ_2$ рассчитаны для трех отдельных участков кривой и данные сведены в таблицу. 2) $CdBr_2$ (до и выше т-ры плавления) $\lg P$ ($CdBr_2$, *атм*) = 5,45—6191/$T$ (735—841° К) и $\lg P$ ($CdBr_2$, *атм*) = 4,25—5168/$T$ (841—897° К); из этих данных для $CdBr_2$ вычислены значения энтальпий и энтропий испарения и сублимации $CdBr_2$, а также значение теплоты плавления $CdBr_2$, которые равны, соответственно $\Delta H$(исп.) = 24 ± 1; $\Delta H$(субл.) = 29 ± ± 2 *ккал/моль*, $\Delta S$(исп.) = 20 ± 2 и $\Delta S$(субл.) = 26 ± ± 2 энтр. ед., $\Delta H$(пл.) = 5 *ккал/моль*. В исследованной области т-р заметная термич. диссоциация $CdBr_2$ и $CdJ_2$ не наблюдалась. Разработана методика анализа $J^-$ и $J_2$ при их совместном присутствии. В. Карелин

6Б393. **Измерение давления насыщенного пара окиси свинца.** Несмеянов Ан. Н., Фирсова Л. П., Исакова Е. П. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 6, 1200—1204 (рез. англ.).—Давление пара твердой окиси свинца измерено эффузионным методом и методом испарения с открытой поверхности. Использовался образец ромбич. модификации PbO чистоты 99,95%. Результаты, полученные методом Ленгмюра, переданы ур-нием: $\lg P$(*атм*) = 7,8339—1,332/$T$ (887—1043° К), которое, по-видимому, описывает поведение насыщ. пара PbO, так как совпадение результатов измерений по методам Кнудсена и Ленгмюра свидетельствует о близости к единице коэф. конденсации PbO. Рассчитаны теплоты сублимации (*ккал/маль*) PbO : 62,18 при 950° К и 63,984 ± 0,512 при 0° К. В. Карелин

6Б394. **Исследование зависимости давления пара сульфида олова от температуры.** Клушин Д. Н., Черных В. Я. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 7, 1409—1412.—Изучена в интервале 815—1100° по точкам кипения (определялись Pt-PtRh-термопарой ± 5°, при пониженных давлениях в атмосфере $N_2$) зависимость давления пара SnS (78,8% Sn, 20,9% S) от $T$. Описана установка, $\lg p$ (*мм* рт. ст.) = —9980/$T$ ± 9,551, что согласуется с результатами, рассчитанными по ранее указанному ур-нию (РЖХим, 1956, № 14, 42585). $\lambda$(исп.) = 45,66 ± 1,0 *ккал/моль*. Т-ра плавления SnS в атмосфере $N_2$ 880 ± 5°; т-ра кипения при атмосферном давлении, определенная методом экстраполяции, 1230 ± 5°, что совпадает с ранними данными (Biltz W., Meklenburg A., «Z. anorgan. Chem.», 1909, 64, 226). О. Г.

6Б395. **Инфракрасные спектры алкилдиборанов. II. Моноэтилдибораны.** Lehmann Walter J., Wilson Charles O., Jr, Shapiro I. Infrared spectra of alkyldiboranes. II. Monoethyldiboranes. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 6, 1786—1790 (англ.).—Исследованы спектры поглощения 5 изотопич. производных моноэтилдиборана $C_2H_5B_2{}^{10}H_5$, $C_2H_5B_2H_5$, $C_2H_5B_2D_5$, $C_2D_5B_2H_5$ и $C_2D_5B_2D_5$ в газообразном состоянии в области 650—5000 $см^{-1}$ и дано отнесение наблюдавшихся полос. Выполнено измерение давления паров $C_2H_5B_2H_5$ и найдено, что в интервале от —110 до —58° оно описывает

ся ур-нием $\lg p$ (*мм* рт. ст.) = —883,25/$T$ + 0,011376 · · $T$ + 3,2343, где $T$ выражено в °К. Сообщение I см. реф. 6Б126. В. Юнгман

6Б396. **Давление паров циклогексанола и циклогексиламина.** Novák J., Matouš J., Pick J. Dampfdruck des Cyclohexanols und des Cyclohexylamins. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 2, 583—585 (нем.; рез. русск.).—С помощью эбулиометра Свентославского определено давление пара циклогексанола, $\lg p$ (*мм* рт. ст.) = 6,5562—1067,8/($t$ + + 129,2) для области т-р 93,7 $\leqslant t \leqslant$ 160,7 и циклогексиламина $\lg p$ (*мм* рт. ст.) = 6,6272—1203,2/($t$ + 186,7) для области т-р 60,7 $\leqslant t \leqslant$ 128,4. V. Knesslová

6Б397. **Некоторые свойства** ***втор*****-бутилбензола и** ***п*****-ди-*****втор*****-бутилбензола.** Tsunoda Yasugoro, Takasaki Nobuo, Yasuda Sadao. «Токай дэнкёку гихо, Tokai Technol. J.», 1959, **20**, № 1, 22—25 (японск.; рез. англ.).—Измерена плотность смесей бензол-*втор*-бутилбензол (I) и I — *п*-ди-*втор*-бутилбензол; плотность в этих системах аддитивна. Изучение равновесия пар — жидкость показало, что первая система следует законам идеальных р-ров, в системе I — фенол образуется азеотропная смесь, содержащая 40 мол.% фенола. Резюме авторов

6Б398. **Равновесные состояния в системах Ti — H и Zr — H при низких давлениях.** Софьина В. В., Павловская Н. Г. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 5, 1104—1109 (рез. англ.).—Исследованы равновесия в системах Ti — H и Zr — H при давлениях в интервале $10^{-3}$—$10^{-7}$ *мм* рт. ст. при т-рах 100—550° и конц-иях, близких к составу $MH_2$. Измерения давления производились ионизационным и термопарным манометрами в отпаянной аппаратуре. В обеих системах обнаружены двухфазные области, где α-фаза (металл или твердый р-р водорода в металле) переходит в гидридную β-фазу и поглощение $H_2$ идет при постоянных значениях т-ры и давления. Равновесное давление при заданной т-ре в системе Ti — H выше, чем в системе Zr — H. Вычислены теплоты образования гидридов титана и циркония в зависимости от содержания водорода. Теплота образования не постоянна и имеет различную зависимость от т-ры и давления при разных конц-иях водорода. Предположено, что при повышении конц-ии водорода теплота р-ции отвечает трем последовательным процессам: 1) растворению водорода в α-фазе металла, 2) переходу α-фазы в β-фазу (гидрид), 3) растворению водорода в β-фазе. А. Грановская

6Б399. **Равновесие жидкость — пар в системе диэтиламин — вода. III. Влияние неорганических солей на равновесие жидкость — пар.** Ishiguro Takeo, Yagyu Masami, Takagi Kaname. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1960, 80, № 3, 311—314 (японск.; рез. англ.).—Изучено влияние добавок NaCl, KCl и $Na_2SO_4$ на равновесие жидкость — пар в системе диэтиламин — вода (I). Построены равновесные диаграммы систем: I — NaCl, I — KCl, I — $Na_2SO_4$; измерена взаимная растворимость диэтиламина и воды, насыщенной неорганич. солями, и построены равновесные диаграммы жидкость — жидкость. Отмечено, что наибольшее влияние на равновесие оказывает NaCl, затем KCl и $Na_2SO_4$. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 24, 95589. Резюме авторов

6Б400. **Теоретическое рассмотрение равновесия пар-жидкость в трехкомпонентных системах при постоянной т-ре.** Ikari Atsushi. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 1, 52—56, A2 (японск.; рез. англ.).—Ранее опубликованный автором (РЖХим, 1958, № 11, 35362) приближенный метод для расчета равновесия жидкость-пар в двойных системах применен для определения активностей компонентов тройных систем. Р-ры рассматриваются как квазикристаллич. структуры. Квазирешетка разбивается на комбинации из трех молекул, образующих равносторонний треугольник; образуется 10 сортов таких триплетов (AAA, AAB, AAC и т. д.). Рассчитано их число и энергия. В предположении, что триплеты не взаимодействуют, рассчитана конфигурационная свободная энергия активности и парц. давления для каждого компонента тройной системы. Расчет для системы $C_6H_6$ — $CH_3OH$ — $CCl_4$ хорошо согласуется с эксперим. значениями активности при 55°. Для численного расчета этой системы значения шести параметров определены из эксперим. данных для трех слагающих ее двойных систем. Расчет сводится к решению семи ур-ний методом проб и ошибок при выборе такого значения седьмого параметра, которое приводит к согласованию с эксперим. данными для тройной системы. Резюме автора

6Б401. **Фазовые равновесия в системах $H_2$ — *н*-гептан, $H_2$ — метилциклогексан и $H_2$ — 2,2,4-триметилпентан при высоких давлениях и температуре.** Peter S., Reinhartz K. Das Phasengleichgewicht in den Systemen $H_2$ — *n*-Heptan, $H_2$ — Methylcyclohexan und $H_2$— 2,2,4-Trimethylpentan bei höheren Drucken und Temperaturen. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1960, **24**, № 1-2, 193—118 (нем.).—Исследуется влияние на термодинамич. свойства двойных смесей (имеющих общий компонент) мол. структуры компонентов, близких по физ. свойствам, но отличающихся по структуре молекул. Для этой цели изучен состав ($x$) сосуществующих жидкой и газообразной фаз в системах: $H_2$ — *н*-гептан (I), $H_2$ — метилциклогексан (II) и $H_2$ — 2,2,4-триметилпентан (III) при давлениях ($P$) до 1000 *кг/см*$^2$ и т-рах: ~150, ~198 и ~225°. Диаграммы $P$ — $x$ для систем $H_2$ — I и $H_2$ — III практически совпадают, показывая крит. давление при 225°, равное 400 *кг/см*$^2$ и при 198°— 730 *кг/см*$^2$. На диаграмме для системы $H_2$ — II интерполяцией найдено крит. давление, равное 980 *кг/см*$^2$ при 225°. По полученным данным рассчитаны константы Генри, коэф. растворимости и теплоты растворения $H_2$ в I и II (3000 *кал/моль*) и в III (2980 *кал/моль*). Показано, что с повышением мол. веса второго компонента теплота растворения в нем $H_2$ уменьшается. А. Стрельников

6Б402. **Соотношение между некоторыми физическими свойствами и химическим составом твердых растворов.** Fujii Hakashi. Correlation of some physical properties and chemical composition of solid solution. «Amer. Mineralogist», 1960, **45**, № 3-4, 370—382 (англ.).—Рассмотрено соотношение между хим. составом и плотностью, коэф. термич. расширения, сжимаемостью, мол. теплоемкостью и коэф. преломления. Отмечено, что в случае идеальных р-ров плотность, коэф. термич. расширения, сжимаемость и коэф. преломления будут линейно зависеть от состава, если он выражен в объемных долях; если же состав выражен в мольных долях, линейная зависимость будет иметь место только при равенстве мол. объемов компонентов. Показано, что мол. теплоемкость является линейной функцией состава, выраженного в мол. долях. А. Никеров

6Б403. **Исследование кривой взаимной растворимости в двойных жидких системах. II. Функция асимметричности кривой растворимости. III. Уравнение кривой взаимной растворимости.** Malesińska B., Malesiński W. Studies of the mutual solubility curve in binary liquid systems. II. A function of the solubility curve asymmetry. III. Equation of the mutual solubility curve. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 2, 61—66; 67—73 (англ.; рез. русск.).— *II.* Кривая взаимной растворимости (КВР) двух жидких фаз при выражении конц-ии в мольных долях ($x$) в большинстве случаев является несимметричной. Ранее (сообщение I, РЖХим, 1961, 2Б396) было показано, что если изобразить состав в гипотетич. обобщенно-объемных долях ($z$) так, чтобы для компонентов 1 и 2

$z_1 = x_1q_1/(x_1q_1 + x_2q_2)$ и $z_2 = x_2q_2/(x_1q_1 + x_2q_2)$, где $q_1$ и $q_2$ — постоянные коэф., то КВР становится симметричной. В настоящей работе показано, что получение симметричной КВР возможно только тогда, когда функция асимметричности $q_2/q_1$ не зависит от т-ры. Это условие выполняется для серии систем нитрометан — *н*-парафины (см. ссылку выше), $SO_2$ — *н*-парафины, ацетонитрил — *н*-парафины, анилин — *н*-гексан, вода — анилин и вода — фенол (по литературным данным). Для этих систем можно получить симметричную КВР и, следовательно, вычислить состав одной из сосуществующих фаз, зная состав другой и величину $q_2/q_1$, которая находится из опытных данных. Указывается, что абс. величина $q_2/q_1$ связана с относительными размерами молекул компонентов.

*III.* Обосновывается предположение, что активности компонентов ($a$) в момент расслоения системы выражаются соответственно: $\ln a_1 = \ln z_1 + [A(T)/RT]z_2^2$ и $\ln a_2 = \ln z_2 + [A(T)/RT]z_1^2$, где $A(T)$ — константа. Выведено общее ур-ние КВР: $\ln[(1-z)/z] = [A(T)/RT] \cdot (1-2z)$ (1). Если $A(T)$ не зависит от т-ры, то ур-ние (1) переходит в $T/T_c = 2(1-2z)/\ln[(1-z)/z]$, а если $A(T)$ зависит от т-ры, то имеем $T/T_c = [2R(1-2z) - 2\alpha_0]/\{R\ln[(1-z)/z] - 2\alpha_0\}$ (2), где $T_c$ — крит. т-ра расслоения и $\alpha_0$ — константа, не зависящая от т-ры и определяемая из опытных данных. Ур-ние (2) проверено по ранее полученным данным для серии систем нитрометан — *н*-парафины и получено хорошее согласие опыта с теорией. А. Стрельников

6Б404. **Применение матричной алгебры для расчета многокомпонентных смесей.** Ordway Fred. Matrix algebra for calculating multicomponent mixtures. «J. Portland Cement Assoc. Res. and Developm. Labs», 1960, 2, № 1, 28—36 (англ.).—Предложено применение матричной алгебры для расчета смесей при наличии нескольких переменных. Дано элементарное изложение основ матричной алгебры и разбор примеров, относящихся к технологии цементов. Из резюме автора

6Б405. **К вопросу изучения равновесных систем с пятью и более компонентами.** Очеретный В. А. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 7, 1588—1597.—Дан оригинальный способ изображения пятикомпонентной системы в виде пятиугольника, на плоскости которого проведена сетка из пяти рядов параллельных линий, отвечающих одинаковым конц-иям каждого из компонентов. Найдено, что сумма расстояний из любой точки многоугольника до его сторон равна постоянной величине, что позволяет использовать многоугольники для изображения составов многокомпонентных систем или их сечений. С помощью подобных диаграмм легко решается вопрос о получении желаемого состава системы, путем смешения соответствующих кол-в какихлибо трех ее составов. Показана возможность изучения многокомпонентных систем при помощи квазидвойных разрезов, составляющих квазитройное сечение многокомпонентной системы. Ф. Перельман

6Б406. **Ускоренный метод термического анализа.** Кожевников С. П. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1960, № 10, 144—151 (рез. англ.).—Предлагается усовершенствование метода нагревательной скамьи для исследования диаграмм состояния органич. систем (Kofler L., Kofler A. Thermo-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgenische. Weinhelm, 1954). В отличие от прежней методики исследуемое в-во не рассыпается по металлич. пластинке (скамье), а помещается в капилляр, который вставляется в выточку, сделанную в пластинке. Метод позволяет определять т-ры плавления летучих в-в. В качестве примера приводится диаграмма плавкости тройной системы антипирин — гидрохинон — *n*-нитрофенол, исследованной данным способом. Ф. Перельман

6Б407. **Применение дифференциального термического анализа.** Otsubo Yoshio. «Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind.», 1960, 13, № 6, 576—584 (японск.)

6Б408. **Выявление структуры с помощью интерферирующих пленок, полученных «напылением».** Pepperhoff W. Sichtbarmachung von Gefügestrukturen durch Interferenz-Aufdampfschichten. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 16, 375—376 (нем.).—Разработан метод, дающий возможность наблюдать структуру сплавов и неметаллич. образцов, не прибегая к хим. травлению. На полированную поверхность образца напыливается пленка, обладающая повышенной преломляющей способностью (обычно $TiO_2$) и усиливающая разницу в отражениях отдельных структурных составляющих. Толщина слоя подбирается таким образом, чтобы ослабленные интерференцией волны соответствовали желто-зеленой области спектра, что создает благоприятные условия для наблюдения. Метод позволяет наблюдать структуры, где разность отражательных способностей отдельных составляющих всего 2%. Л. Шведов

6Б409. **Кристаллизация бинарных сплавов при больших переохлаждениях.** Салли И. В. В сб. «Кристаллизация металлов». М., АН СССР, 1960, 69—75.—С помощью металлографич. и рентгенографич. методов анализа исследованы структуры и фазовый состав пленок сталей, чугунов, силумина и сплавов Al — Zn, Pb — Sn и Sn — Bi, затвердевших при большом переохлаждении. Пленки получены путем расплющивания между двумя медными пластинами летящей капли расплава. На основании опытных данных сделан вывод, что при больших скоростях охлаждения расплава бинарной системы, с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и ограниченной в твердом, в формировании структуры сплава основную роль играет скорость роста кристаллизующихся фаз. Если один из компонентов обладает большей склонностью к пересыщению, то в сплаве эвтектич. состава можно получить однофазную структуру: сильно пересыщенный твердый р-р. Фазовый состав сплава, кристаллизующегося при большом переохлаждении, можно приблизительно установить с помощью продолженных в субкрит. область линий равновесия. Л. Шведов

6Б410. **Растворимость водорода в сплавах Fe — Ni и Fe — Cr при 1400 и 1600°.** Kazinczy F. de, Lindberg O. Solubility of hydrogen in Fe — Ni and Fe — Cr alloys at 1400° and 1600° C. «Jernkontorets ann.», 1960, 144, № 4, 288—296 (англ.; рез. шведск.).—При 1400 и 1600° определена растворимость $H_2$ в сплавах систем Fe — Ni (0—100% Ni) и Fe — Cr (0—50% Cr). Описана примененная аппаратура. Результаты приведены в форме графиков. Растворимость увеличивается с повышением содержания Ni и уменьшается при увеличении содержания Cr. Из полученных данных рассчитаны коэф. активности водорода в сплавах этих систем. А. Никеров

6Б411. **Диаграмма состояния золото — стронций.** Feller-Knipmeier Monika, Heumann Theo. Das Zustandsbild Gold-Strontium. «Z. Metallkunde», 1960, 51, № 7, 404—408 (нем.; рез. англ.).—С помощью термич., микроструктурного и рентгенографич. методов анализа, а также измерения плотности, микротвердости и уд. электросопротивления изучена система Au — Sr. Сплавы с высоким содержанием Sr готовились, во избежание испарения Sr, в спец. высокотемпературной печи с графитовым нагревателем при давлении аргона 10—20 *ат*. Установлено существование семи промежуточных фаз: $Au_5Sr$, $Au_2Sr$, α, плавящихся конгруэнтно, и β, γ, $AuSr_3$ и $AuSr_9$, образующихся по перитектич. р-ции. Область гомогенности $Au_5Sr$ составляет 1,5 ат.%, α-фазы (51,5 ат.% Sr) ~2 ат.%. Фаза β (58,5 ат.% Sr) образуется при 770 по р-ции $L + \alpha \rightarrow$ β и существует до 725°, где разлагается по эвтектоидной р-ции $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$. Ширина области гомогенности β-фазы 1 ат.%. Фаза γ образуется при 750° по р-ции $L +$

$+\beta \rightarrow \gamma$ и имеет широкую область гомогенности (при 590°, 58,5—71,5 ат.% Sr). Ниже 590° растворимость Sr в $\gamma$-фазе понижается. Фазы $Au_2Sr$, $AuSr_3$ и $AuSr_9$ областей гомогенности не имеют. Au и Sr практически друг в друге не растворяются. Т-ра плавления Sr, очищенного тройной дистилляцией, 758°. Установлено, что $Au_5Sr$ имеет структуру типа $Cu_5Sr$ с параметрами *a* 5,61 и *c* 4,60 kX. Предположение, что $Au_2Sr$ имеет структуру фазы Лавеса, не подтвердилось. Л. Шведов

**6Б412. Диаграмма равновесия системы молибден — родий.** Anderson E., Hume-Rothery W. The equilibrium diagram of the system molybdenum — rhodium. «J. Less-Common Metals», 1960, **2**, № 1, 19—28 (англ.).—На образцах сплавов Mo — Rh (40—100 ат.% Rh), полученных методами порошковой металлургии, исследована с помощью термич., микроскопич. и рентгеновских методов анализа, а также измерения твердости диаграмма равновесия Mo — Rh при т-рах > 1500°. Для исследования линии ликвидуса сплавов, богатых Rh, сконструирована высокотемпературная печь с нагревателем из Ta, обеспечивающая постоянную скорость нагрева и охлаждения в интервале 1500—2200°. В исследованной части системы область ~43—82% при 1500° занимает гексагон. $\varepsilon$-фаза (*a* 2,7541, *c* 4,4258 kX при 45,2% Rh), область 87—100% — твердый р-р Mo в Rh. Промежуточная область двухфазная. Линия ликвидуса $\varepsilon$-фазы имеет максимум $2075 \pm 10°$ при ~66,6%, после чего с увеличением содержания Rh снижается до $2000 \pm 10°$, где имеет место перитектич. р-ция $L$ (92%) + $\varepsilon$ (81%) → твердый р-р на основе Rh (85%). Интервалы кристаллизации $\varepsilon$-фазы и твердого р-ра очень узки. С увеличением конц-ии Rh оба параметра решетки $\varepsilon$-фазы уменьшаются, но отношение $c/a$ проходит через минимум при 75%. Т-ра плавления Rh найдена равной 1966°. Л. Шведов

**6Б413. Диаграмма состояния системы ванадий — рений.** Тылкина М. А., Поварова К. Б., Савицкий Е. М. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 8, 1907—1910.— Методами микроструктурного и рентгеновского анализа, а также измерения твердости и т-ры плавления сплавов построена диаграмма состояния V — Re. Установлено наличие высокотемпературной фазы $\sigma$ ($VRe_3$), образующейся при $2490 \pm 25°$ и 91,5% Re, по перитектич. р-ции $L + \beta$ (твердый р-р на основе Re) $\rightleftarrows \sigma$. Решетка $\sigma$-фазы — тетрагональная с *a* 9,36 и *c* 4,86Å. При ~1500° $\sigma$-фаза распадается по эвтектоидной р-ции $\sigma \rightleftarrows \alpha$ (твердый р-р на основе V) $+\beta$. Вторая перитектич. р-ция $L + \sigma \rightleftarrows \alpha$ протекает при $2290 \pm 25°$. Растворимость Re в V 87%, V в Re 1,5%. Л. Шведов

**6Б414. Диаграмма состояния системы тантал — рений.** Тылкина М. А., Цыганова И. А., Савицкий Е. М. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 8, 1905—1907.—С помощью микроструктурного и рентгеновского методов анализа, а также измерения твердости и определения т-р плавления построена диаграмма состояния Ta — Re. В системе Ta — Re образуется 2 интерметаллич. соединения: $\chi$-фаза — по перитектич. р-ции $L + \beta$ (твердый р-р на основе Re) $\rightleftarrows \chi$, протекающей в интервале 64—84,8% Re при $2830 \pm 25°$, $\sigma$-фаза, образующаяся в интервале 54—60% Re при $2680 \pm 25°$ по перитектич. р-ции $L + \chi \rightleftarrows \sigma$. Фаза переменного состава $\chi$ имеет сложную куб. решетку типа $\alpha$-Mn (*a* 9,62 Å при 82,5% Re и 9,65 Å при 64,4% Re). $\sigma$-Фаза имеет тетрагон. решетку с параметрами *a* 9,63, *c* 4,928 Å. Ta растворяет до 49% Re, растворимость Ta в Re < 5%. Л. Шведов

**6Б415. Некоторые наблюдения над разложением метастабильной $\beta$-фазы в сплавах титан — хром.** Gross K. A., Lamborn I. R. Some observations on decomposition of metastable beta-phase in titanium — chromium alloys. «J. Less-Common Metals», 1960, **2**, № 1, 36—41 (англ.).—С помощью металлографич. и рентгеновских методов анализа, а также механич. испытаний исследован процесс разложения $\beta$-фазы в сплавах Ti — Cr (3,87 и 7,26% Cr) в ходе старения при 420 и 500°. Установлено, что эвтектоидное разложение $\beta$-фазы протекает с образованием $\alpha$-фазы и промежуточной фазы $\gamma'$, из которой и образуется $TiCr_2$ при длительном нагреве. Л. Шведов

**6Б416. Система W — $WS_2$.** Щукарев С. А., Морозова М. П., Дамен Х. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 7, 2102—2104.—С помощью рентгенографич. исследования и изопиестич. опытов на образцах, полученных длительной гомогенизацией смесей порошков W и S при 600 и 800°, изучены фазовые соотношения в системе W — S. Установлено наличие только одного соединения $WS_2$, не имеющего области гомогенности. На основании полученных результатов и литературных данных сделан вывод, что движение в дополнительных подгруппах периодической системы в направлении увеличения порядкового номера элементов ведет к сужению и исчезновению областей гомогенности у сульфидов и окислов. Л. Шведов

**6Б417. О совместной растворимости цинка и лития в $\beta$-фазе системы Mg — Zn — Li в твердом состоянии.** Шамрай Ф. И., Крылова Е. Я. «Тр. Ин-та металлургии. АН СССР», 1960, вып. 4, 200—207.—С помощью закалки образцов сплавов системы Mg — Zn — Li и последующих изучения микроструктуры и измерения твердости исследована совместная растворимость Zn и Li в $\beta$-фазе в твердом состоянии. Установлено, что растворимость Zn и Li в Mg достигает максимума (19,27% Zn и 12,62% Li) при т-ре 385°. При понижении т-ры растворимость резко уменьшается. Л. Шведов

**6Б418. Исследование превращений в твердом состоянии у сплавов Co — Cr — Fe.** Свечников В. Н., Спектор А. Ц., Майстренко Е. Е., «Сб. научн. работ Ин-та металлофиз. АН УССР», 1959, № 10, 168—181.— С помощью дилатометрич., дюрометрич. (микротвердость и горячая твердость) и микроструктурного методов анализа на образцах, выплавленных в вакуумной ВЧ-печи, исследованы фазовые превращения в системе Co — Cr — Fe в твердом состоянии. Построены вертикальные разрезы тройной системы (0°—1200°) при 10, 30 и 50% Fe и изотермич. разрезы при комнатной т-ре, 600 и 1000° (0—50% Fe). Установлено, что добавка 10% Fe к сплавам Co—Cr сужает $\alpha$-область и смещает область $\sigma$ в сторону меньшего содержания Cr. Линия $\sigma + \alpha \rightleftarrows \sigma + \beta$ смещается с 930 до 800°. Добавление 30% Fe вызывает появление областей $\alpha_{Fe}$ и $\alpha_{Fe} + \beta$. Области $\sigma + \varepsilon$ и $\sigma$ сужаются. Линия $\sigma + \alpha \rightleftarrows \sigma + \beta$ снижается до 700°. Разрез при 50% Fe аналогичен описанному ранее (Köster W. «Arch. Eisenhüttenwesen», 1932, **113**, № 3) за исключением наличия фазы $\sigma$. В низкотемпературной области (до 300°) с ростом содержания Cr существуют фазы $\alpha_{Fe}$, $\alpha_{Fe} + \alpha$, $\alpha$, $\alpha + \sigma$, $\alpha_{Fe} + \alpha + \sigma$, $\alpha_{Fe} + \sigma$. Выше 300° $\alpha_{Fe}$, $\alpha_{Fe} + \beta$, $\beta$, $\sigma + \beta$, $\alpha_{Fe} + \beta + \sigma$, $\alpha_{Fe} + \sigma$. В разрезе при комнатной т-ре установлено наличие полосы твердых р-ров $\sigma$, идущей от $\sigma$ ($Co_2Cr_3$) системы Co — Cr к $\sigma$-фазе системы Fe—Cr и областей твердых р-ров $\alpha$ (на основе Co), $\varepsilon$ ($\alpha_{Cr}$) $\alpha_{Fe}$ и $\beta$, а также целый ряд 2- и 3-фазных областей. При 600° происходит сужение области $\sigma$ и расширение $\beta$. При 1000° исчезают $\alpha_{Fe}$ и $\alpha$-фазы и расширяется значительно область $\beta$-фазы. Область $\sigma$ сокращается и выклинивается в точке 45% Fe, 17% Co и 38% Cr. Л. Шведов

**6Б419. Структура сплавов торий — цирконий, содержащих более 15% циркония, и влияние третьего элемента на стабильность объемноцентрированной кубической фазы этих сплавов.** Murray J. R. The constitution of thorium — zirconium alloys containing more than 15% zirconium and the effect of some third elements on the stability of the body-centred cubic phase

in these alloys. «J. Less-Common Metals», 1960, **2**, № 1, 1—10 (англ.).—Проведено металлографич. исследование структуры сплавов Th — Zr, выплавленных на основе Th различной чистоты и содержащих > 15 ат.% Zr. Распад высокотемпературного твердого р-ра β с объемноцентр. куб. структурой зависит от чистоты исходных материалов. В сплавах, изготовленных на основе Th технич. чистоты, β-фаза распадается с образованием твердых р-ров $\beta_1$ и $\beta_2$. Максимум на соответствующей кривой диаграммы равновесия лежит при 52,5 ат.% Zr и 950 ± 10°. Добавки In, Ti и U увеличивают разрыв растворимости в системе, причем наименьшее влияние оказывает In, наибольшее Ti. Введение Ce и Hf приводит к исчезновению разрыва растворимости. В сплавах, изготовленных из йодидного Th, разрыва растворимости не наблюдается.
Резюме автора

6Б420. **Приготовление и свойства твердых р-ров AlSb — GaSb.** Miller J. F., Goering H. L., Himes R. C. Preparation and properties of AlSb — GaSb solid solution alloys. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 6, 527—533 (англ.).—Проведено исследование квазибинарной системы GaSb — AlSb, в которой, за возможным исключением неисследованной узкой области между 10 и 30 мол.% AlSb, наблюдается неограниченная растворимость. Однофазные сплавы нужного состава могут быть получены последовательной кристаллизацией или зонной плавкой (один проход) предварительно отлитых слитков или смеси порошков GaSb и AlSb при линейной скорости кристаллизации 1,25 *мм/час*. При скорости 6—32 *мм/час* характерно получение двухфазной неравновесной смеси. Установлена почти линейная зависимость между составом однофазного сплава, постоянной решетки и шириной запрещенной зоны. Закон Вегарда в данной системе выполняется лишь весьма приближенно. Путем термич. анализа определено положение линии ликвидуса квазибинарной системы. И. Магилсон

6Б421. **О некоторых свойствах системы CdSb — ZnSb.** Пилат И. М., Бородинец Г. С., Косяченко Л. А., Майко В. И. «Физ. твердого тела», 1960, **2**, № 7, 1522—1525.—С помощью измерения электропроводности, термо-э. д. с., константы Холла, коэф. теплопроводности, а также изучения микроструктуры и микротвердости сплавов системы CdSb — SbZn установлено, что вблизи состава 1 : 1 образуется упорядоченный твердый р-р или соединение состава $ZnCdSb_2$.
Л. Шведов

6Б422. **Физико-химическое исследование разреза SiC — $B_4C$ системы Si — B — C.** Калинина А. А., Шамрай Ф. И. «Тр. Ин-та металлургии АН СССР», 1960, вып. 5, 151—155.—С помощью термич., микроскопич., рентгеновских и хим. методов анализа, а также измерения электросопротивления исследован квазибинарный разрез SiC — $B_4C$ системы Si — B — C и построена диаграмма состояния. В системе SiC — $B_4C$ α-твердый р-р на основе SiC и β-твердый р-р на основе $B_4C$ образуют между собой эвтектику при 35—36% SiC с т-рой плавления 2070 ± 20°. При 2070° α-твердый р-р растворяет 4—5% $B_4C$, а β-твердый р-р 15—17% SiC. Л. Шведов

6Б423. **О строении четверной системы серебро — медь — кадмий — олово. IV.** Gebhardt Erich, Petzow Günter. Über den Aufbau des Vierstoffsystems Silber-Kupfer-Kadmium-Zinn. IV. «Z. Metallkunde», 1960, **51**, № 6, 368—375 (нем.; рез. англ.).—Работа является продолжением ранее опубликованных исследований системы Ag — Cu — Cd — Sn (сообщение III, РЖХим, 1961, 2Б363). Даны пять изотермич. разрезов и пространственное изображение изотермич. тетраэдра при 600°. В системе найдено 31 пятифазное равновесие, в 23 из которых участвует жидкая фаза. Графически представлены 3 нонвариантных равновесия с участием 5 фаз при 518, 522 и 580°. Из резюме авторов

6Б424. **Пятерная система висмут — кадмий — свинец — олово — цинк и ее значение для переработки отходов низкоплавких сплавов.** Spengler H. Das quinäre System Wismut — Kadmium — Blei — Zinn — Zink und seine Bedeutung für die Aufarbeitung von Abfällen niedrigschmelzender Legierungen durch Fraktionierung. «Metall», 1960, **14**, № 8, 789—791 (нем.).—На основании неопубликованных работ автора и литературных данных рассмотрены нонвариантные превращения, протекающие в пятерной системе Bi — Cd—Pb—Sn—Zn и исходных двойных системах. Всего установлено 43 равновесия, из них 26 эвтектических. Предложено использовать эти превращения для разделения путем фракционирования различных сплавов на основе системы Bi — Cd — Pb — Sn — Zn.
Л. Шведов

6Б425. **Влияние углерода и кислорода на поведение некоторых примесей в расплавленном железе при высоком вакууме.** Fischer Wilhelm Anton, Hoffmann Alfred. Einfluß von Kohlenstoff und Sauerstoff auf das Verhalten einiger Begleitelemente in Eisenschmelzen unter Hochvakuum. «Arch. Eisenhüttenwesen», 1960, **31**, № 7, 411—417 (нем.).—Исследовано влияние углерода и кислорода на поведение Cu, S, P, As и N в расплавленном железе с исходным содержанием C 0,001—3% и O 0,001—0,25% при выдержке расплава в течение 7 час. в индукционной вакуумной печи под вакуумом $10^{-3}$—$10^{-5}$ *мм* рт. ст. Установлено, что кол-во Cu и As вне зависимости от C, O и материала тигля, уменьшается с увеличением времени выдержки, за счет испарения их из расплава. Кол-во S также снижается в ходе выдержки в вакууме, причем степень обессеривания зависит от C. Удаление S протекает как за счет испарения, так и за счет взаимодействия с материалом тигля, в котором производится выдержка (MgO, $Al_2O_3$, MgO · CaO). Поведение P определяется конц-ией O, растворенного в Fe. При [O] < 0,009% кол-во P с увеличением времени выдержки растет, при [O] > 0,025% — падает. Скорость удаления N резко уменьшается с увеличением конц-ии O. Скорость удаления N подчиняется первому закону Фика и определяется диффузией. На основании опытных данных определены величины коэф. распределения $k = y/z$, где $y$ — конц-ия элемента в расплаве, а $z$ — в парах над расплавом. $K$(Cu) = 0,03; $K$(As) = = 0,31; $K$(P) и $K$(N) соответственно для железа с небольшим содержанием O 2,1 и 0,015 и $K$(N) = 0,25 для повышенного содержания O. $K(S)$ = 0,05 для 0,11—3,5% C и 0,26 для 0,001—0,008%C. Л. Шведов

6Б426. **Термомагнитное исследование системы CoO — NiO.** Serres A., M-lle. Etude thermomagnétique du système CoO — NiO. «J. phys. et radium», 1960, **21**, № 6, 551—554 (франц.; рез. англ.).—Проведено термомагнитное изучение системы CoO — NiO, компоненты которой дают непрерывный ряд твердых р-ров. Характер изменения магнитной восприимчивости χ с т-рой в твердых р-рах аналогичен характеру ее изменения в чистой CoO. При высокой т-ре изменение значений χ следует закону Вейсса и выражается ф-лой $\chi(T - \theta) = 3{,}25$, где θ — точка Кюри. При изменении конц-ий окислов в твердом р-ре значения точек Кюри и точек перехода изменяются практически линейно.
Из резюме автора

6Б427. **Фазовые равновесия в тройной системе BaO — SrO — $TiO_2$.** Dryś M., Trzebiatowski W. Some phase equilibria in the ternary system BaO — SrO — $TiO_2$. «Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci. chim.», 1960, **8**, № 4, 173—176 (англ.; рез. русск.).—Методами термич., рентгеновского и микроструктурного анализов изучена при 1300—1600° часть тройной системы BaO — SrO — $TiO_2$, ограниченная разрезами $BaTiO_3$ — $SrTiO_3$ и $Ba_2TiO_4$ — $Sr_2TiO_4$. Поверхность ликвидуса состоит из поверхности первичной кристаллизации твердого р-ра (Sr, Ba)$TiO_3$ и поверхности первичной

кристаллизации твердого р-ра (Sr, Ba)$_2$TiO$_4$, пересекающихся вдоль эвтектич. кривой. Тройных соединений в исследованной области системы не найдено. С увеличением конц-ии BaO в системе т-ры фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ для $Sr_2TiO_4$ и распада для $Sr_3Ti_2O_7$ снижаются. Незначительное увеличение содержания SrO в системе резко повышает т-ру фазового перехода (куб.$\rightarrow$гексагон.) $BaTiO_3$. Из резюме авторов

**6Б428. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов в тройной системе Ba(Ti, Zr, Sn)O$_3$.** Некрасов М. М., Поплавко Ю. М., «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 8, 1681—1684.—Сегнетоэлектрические керамич. материалы получены на основе твердых р-ров Ba(Ti, Zr, Sn)O$_3$. Приготовленные при 1200° порошки $BaTiO_3$, $BaZrO_3$ и $BaSnO_3$ смешивали в различных пропорциях, прессовали под давл. 1200 *кГ/см²* и спекали при 1400—1500°. Исследование получаемых твердых р-ров показало, что Zr и Sn аддитивно влияют на снижение точки Кюри. Оптимальный состав керамич. сегнетоэлектрика $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,11}Sn_{0,04})O_3$. И. Магидсон

**6Б429. Химия и строение солей борной кислоты. IV. Об изоморфизме между карбонатами и боратами. Системы $Li_2CO_3 - Li_3BO_3$ и $Na_2CO_3 - CaNaBO_3$.** Lehmann Hans-Albert, Wöckel Heinz. Zur Chemie und Konstitution borsaurer Salze. IV. Zur Isomorphie zwischen Carbonaten und Boraten. Die Systeme $Li_2CO_3 - Li_3BO_3$ und $Na_2CO_3 - CaNaBO_3$. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, 304, № 3—4, 121—125 (нем.; рез. англ.).—Термическим и рентгенографич. методами исследованы две системы, включающие бораты. Установлено, что в системе $Li_2CO_3 - Li_3BO_3$ образуются непрерывные ряды твердых р-ров с минимумом. Этот минимум отвечает конц-ии 55 мол.% $Li_3BO_3$ и ~700°. В системе $Na_2CO_3 - CaNaBO_3$ взаимная растворимость ограничена. Максим. растворимость $CaNaBO_3$ в $Na_2CO_3$ достигает 10 мол.%. Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 10, 38218. Ф. Перельман

**6Б430. Комплексообразование, обменное равновесие и гомеоморфизм в расплавах хлоридов и сульфатов.** Бергман А. Г., Бакумская Е. Л. «Тр. Ростовск.-н/Д. инж.-строит. ин-та», 1960, вып. 10, 33—40.—Рассмотрены литературные данные по диаграммам ликвидуса тройных и тройных взаимных систем из хлоридов и сульфатов одно- и двухвалентных металлов (Li, K, Na, Cd, Ca, Mg, Ag и др.). Отмечена следующая закономерность: хлориды и сульфаты одного и того же металла соединений не дают, исключением является система $AgCl \cdot Ag_2SO_4$. Хлориды и сульфаты разных металлов образуют значительное число гетероионных соединений, напр. $KCl \cdot MgSO_4$, $2KCl \cdot CaSO_4$ и др. Сложностью строения сульфатов по сравнению с хлоридами обусловливается наличие многочисленных соединений, а также гетероморфных и гомеоморфных форм. С. Рубинчик

**6Б431. Исследование взаимодействия хлоридов щелочных и щелочноземельных элементов в расплавах. V. Ликвидус тройной системы: хлорид натрия — хлорид калия — хлорид кальция.** Плющев В. Е., Ковалев Ф. В. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол», 1960, 3, № 4, 575—579.—Визуально-политермическим методом изучен ликвидус системы NaCl — KCl — $CaCl_2$. Установлено существование в системе четырех областей первичной кристаллизации — NaCl, KCl, $CaCl_2$ и соединения $KCl \cdot CaCl_2$. Определены составы и т-ры кристаллизации двух тройных эвтектик. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, № 13, 44025. Р. А.

**6Б432. Изучение растворимости пирофосфата тория в кислотах и исследование равновесий твердая фаза — раствор в системах $ThP_2O_7 - Na_4P_2O_7 - H_2O$ и $ThP_2O_7 - Th(NO_3)_4 - H_2O$.** Филинов Ф. М., Текстер Е. П., Колпакова А. А., Пантелеева Е. П. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 5, 1149—1156.—С помощью радиоактивного индикатора $UX_1$ изучалась растворимость $ThP_2O_7$ в HCl, $HNO_3$ и $H_2SO_4$ (0,1—0,5 н.) в р-рах $Na_4P_2O_7$ (I) (0,02—0,2 *М*) и $Th(NO_3)_4$ (II) (0,04—0,01 *М*) при 20°. Выделено соединение состава $Na_4[Th(P_2O_7)_2]$. Изучена его растворимость в воде, измерены электропроводность и pH водн. р-ров. При изучении системы I—II методом кондуктометрич. титрования получены отчетливые и хорошо воспроизводимые перегибы при отношении $[P_2O_7^{4-}]/[Th^{4+}] = 2$; 1 и 0,7—0,8. Обнаружена повышенная растворимость $ThP_2O_7$ в р-рах II. Из резюме авторов

**6Б433. Исследование некоторых тройных систем из хлоридов и сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов методом рефрактометрии.** Немировский Я. М. «Тр. Новочерк. политехн. ин-та», 1960, 98, 59—79.—Исследованы показатели преломления $\eta_R$ разб. водн. р-ров ряда тройных систем при 30° и при суммарной конц-ии солей 1 *М*. Выражая графически зависимость от состава дифференциальных значений $\eta_R$, автор приходит к выводу о применимости рефрактометрии для установления наличия комплексных соединений в р-рах. Так, им найдены максимумы на указанных кривых в системах $KCl - CaCl_2 - H_2O$, $KCl - SrCl_2 - H_2O$ и $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ в точках состава, отвечающих соединениям $K[CaCl_3]$, $K[SrCl_3]$, $K_2[Mg(SO_4)_2]$. Напротив, в системах $LiCl - SrCl_2 - H_2O$, $NaCl - CrCl_2 - H_2O$ и $Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ отклонения данного свойства от аддитивности незначительны, что указывает на отсутствие каких-либо сложных хим. соединений. Наконец, в системе $KCl - SrCl_2 - H_2O$ на кривой наблюдается сглаженный максимум, что можно объяснить неустойчивостью образующегося в системе комплексного соединения при значительном разбавлении р-ра. Ф. Перельман

**6Б434. К исследованию двойных галогенидов — фосфатов кальция (хлоридов, бромидов и йодидов).** Vincent Jean-Pierre. Contribution à l'étude des chloro, bromo et iodophosphates de calcium. «Ann. chimie», 1960, 5, № 5—6, 579—599 (франц.).—Методами хим. и рентгенографич. фазового анализов исследованы системы типа галогенид кальция — ортофосфорная к-та — вода и галогенид кальция — фосфат кальция — вода с участием одно-, двух- и трехзамещ. солей в интервале т-р 25—175° (при т-рах, превышающих 100°, использовалась стальная бомба). Кроме известных вагнерита $CaCl_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2$ (I), апатита $CaCl_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$ (II), $CaCl_2 \cdot Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (III), обнаружены 4 новых соединения: $CaBr_2 \cdot Ca(H_2PO_4)_2$ (IV), $CaBr_2 \cdot Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (V), $CaBr_2 \cdot Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (VI) и $CaJ_2 \cdot Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (VII). Приведены микрофотографии кристаллов. III и V кристаллизуются в виде прозрачных пластинок — параллелепипедов; VI и VII образуют иглы длиною до 1 *см* и до 2 *мм* соответственно. Рентгеновским исследованием обнаружен изоморфизм III и V (монокл.) и VI и VII (ромбич.). Гравиметрич. методом исследовано термич. разложение I, II, III, V, VI и VII. Разложение I и II начинается при 900°. Остатки представляют собой $CaO \cdot Ca_3(PO_4)_2$ и $CaO \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$ соответственно. В остальных случаях отмечено ступенчатое разложение, завершающееся образованием пирофосфата. Приведены данные по устойчивости полученных солей по отношению к атмосфере, высушиванию над $P_2O_5$, действию воды и спирта. Ю. Варшавский

**6Б435. Исследование системы $Ti(SO_4)_2 - H_2SO_4 - NaOH - H_2O$ (20 и 25°) методами растворимости и кажущегося объема осадка.** Ульянов А. И. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 4, 580—587.—При исследовании изотерм системы $Ti(SO_4)_2 - H_2SO_4 - NaOH - H_2O$ (20 и 25°) одновременно методами растворимости и кажущегося объема осадка при пользовании одним и тем же сосудом показано, что в разб. р-рах процесс образования осадка по мере увеличения кол-ва щелочи состоит из 3 стадий: 1) соосаждения $H_2SO_4$ с $H_2TiO_3$,

2) нейтр-ции в осадке $H_2SO_4$ р-ром NaOH до образования свободной $H_2TiO_3$, 3) соосаждения NaOH с $H_2TiO_3$.
Из резюме автора

6Б436. **Термогравиметрические исследования. III. Термическое разложение оксалатов никеля и магния и смешанных никель-магниевых оксалатов в различных газовых средах.** Wiedemann H. G., Nehring D. Thermogravimetrische Untersuchungen. III. Der thermische Zerfall von Nickel- und Magnesiumoxalat und von Nickel-Magnesium-Mischoxalaten in verschiedenen Gasatmosphären. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, **304**, № 3—4, 137—146 (нем.; рез. англ.).—С помощью специально сконструированных термовесов снимались кривые разложения (КР) $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, их смесей и некоторых двойных Ni — Mg-оксалатов в $H_2$, $N_2$, воздухе и вакууме. Разложение чистых оксалатов происходит в соответствии с ур-ниями $Ni_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \to Ni_2C_2O_4 \to Ni + 2CO_2$, $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O \to MgC_2O_4 \to MgO + CO + CO_2$. КР механически приготовленных смесей оксалатов обнаруживают две ступени разложения и могут быть получены по правилу аддитивности из КР индивидуальных солей, КР двойных оксалатов имеют только одну ступень. Их разложение происходит по схеме $Ni_xMg_{(1-x)}C_2O_4 \to xNi + (1-x)MgO + (x+1)CO_2 + (1-x)CO$. Т-ра разложения двойных оксалатов в атмосфере инертных газов является приблизительно линейной функцией состава. В атмосфере воздуха и особенно в $H_2$ она значительно ниже соответствующих значений в инертном газе. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 2, 3982. Ю. Заверняев

6Б437. **Равновесия в системах: насыщенные гетерополикислоты — органические растворители.** Никитина Е. А., Прыткова Е. В. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 5, 1410—1417.—Определена растворимость обезвоженных фосфорновольфрамовой (I) и кремневольфрамовой гетерополикислот (II) в этиловом спирте при 20° и необезвоженных I, II, фосфорномолибденовой и кремнемолибденовой к-т в этиловом и пропиловом спиртах в интервале 0°—40°. Выделены твердые фазы — гидратоалкоголяты, содержащие различные кол-ва воды и 1—2 молекулы спирта. Определена растворимость I и II в изоамиловом спирте 0°—80°. С. Р.

6Б438. **Исследование молибдатов некоторых аминов. I. Изучение системы $MoO_3 — C_5H_5N — H_2O$. II. Изучение системы $MoO_3 — C_5H_{11}N — H_2O$.** Weill Marie-José. Etude des molybdates de quelques amines. I. Etude de système $MoO_3 — C_5H_5N — H_2O$. II. Etude du système $MoO_3 — C_5H_{11}N — H_2O$. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 6, 1133—1135; 1136—1138 (франц.).—*I*. При 25° исследовалась изотерма растворимости системы $MoO_3$ — пиридин (I) — вода. Установлено образование двух соединений $Mo_4O_{13}(C_5H_6N)_2$ (II) и метастабильного $Mo_3O_{10}(C_6H_6N)_2$ (III), превращающегося в II при гидролизе. Оба соединения синтезированы различными методами и исследованы рентгенографически. II термически устойчив при 120°, III теряет 2% I за 3 часа при 70°. Растворимость II в воде 0,024 г/л при 25°, растворимость III (до начала заметного гидролиза) 3,6 г/л. Растворимость II и III увеличивается при повышении содержания до 13—15%, а затем уменьшается и достигает нуля при 75—80% I. Предполагается, что при малых конц-иях I на растворимость II и III влияет основной характер I, а при больших конц-иях I проявляет себя как органич. р-ритель.

*II*. Изучена изотерма растворимости при 25° системы $MoO_3$ — пиперидин — вода. Установлено образование 5 соединений: $Mo_4O_{13}(C_5H_{12}N)_2$ **(IV)** и $MoO_4(C_5H_{12}N)_2$ **(V)** с конгруэнтной растворимостью, а также $Mo_3O_{10}(C_5H_{12}N)_2 \cdot 2H_2O$ **(VI)**, $Mo_7O_{24}(C_5H_{12}N)_6 \cdot 6H_2O$ **(VII)** и $Mo_2O_7(C_5H_{12}N)_2 \cdot H_2O$ **(VIII)** с инконгруэнтной растворимостью. Растворимость всех этих соединений тем больше, чем выше их основность. При содержании $C_5H_{11}N > 53,5\%$ система расслаивается. В нижнем слое конц-ия $MoO_3$ колеблется в пределах от 10 до 31,8%, а в верхнем — от 0 до 10%. Описаны методы синтеза и свойства **IV, VI, VII** и **VIII**. Соединения **V** выделить не удалось. Б. Каплан

6Б439. **Изучение системы три-н-бутилфосфат — $HClO_4 — H_2O$.** Siekierski Sławomir, Gwóźdź Rajmund. Studies on the system TBP — $HClO_4 — H_2O$. Nukleonika, 1960, 5, № 4, 205—217 (англ.; рез. польск., русск.).—Изучено распределение $HClO_4$ между водн. и органич. фазой при 21 ± 1° и ее ионизация и гидратация в органич. фазе. Измерены вязкость (η) и электропроводность (λ) органич. р-ров, приведенных в равновесие с водн. фазой различных конц-ий по $HClO_4$, и вычислена степень ионизации (α) $HClO_4$ в интервале конц-ий к-ты в органич. фазе 0,00021—2,08 *M* и три-н-бутилфосфата (ТБФ) в бензоле 10—100 об.% ($\alpha = \eta\lambda/60$). Из кривой распределения $[HClO_4]$ (орг.) = $f[HClO_4]$ (водн.) рассчитано изменение коэф. активности (γ) $HClO_4$ в зависимости от молальной конц-ии к-ты в органич. р-ре ($m_0$). Вычислены эмпирич. коэф. *a* в ур-нии $\lg \gamma / K = a \cdot m_0$, где *K* — термодинамич. константа равновесия р-ции распределения: $H^+$(водн.) + $ClO_4^-$ (водн.) + $H_2O \rightleftarrows HClO_4 \cdot nH_2O$ (орг.). Для разб. р-ров $HClO_4$ в ТБФ и его р-рах в бензоле величина $n = 4$. С ростом $m_0$ значение *n* уменьшается. Отмечено, что α зависит от содержания $H_2O$ в органич. фазе. Установлено, что тангенс угла наклона (tg β) логарифмич. зависимости коэф. распределения $HClO_4$ от [ТБФ] (орг.) зависит от ионной силы водн. фазы и уменьшается от 3 до 1 при снижении равновесной конц-ии к-ты в воде от 11 до 1 *M*, если [ТБФ] (орг.) $\leqslant$ 20 об.%. При [ТБФ] (орг.) > 20 об.% $\mathrm{tg}\,\beta < 3$. Эти результаты обсуждены с точки зрения образования в органич. фазе ионной пары $[H_9O_4(ТБФ)_m]^+ClO_4^-$, где $m \geqslant 1$, и неидеальности р-ров $HClO_4$ в смесях ТБФ — бензол. А. Соловкин

6Б440. **Влияние гидролиза на экстракцию сурьмы диизоамиловым эфиром и изоамиловым спиртом.** Привалова М. М., Рябчиков Д. И. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 7, 1605—1611.—Установлено, что экстракция хлорокомплексов Sb (5+) и Sb (3+) диизоамиловым эфиром (I) и изоамиловым спиртом может быть осуществлена при низких конц-иях ионов $H^+$, если только приняты меры к предотвращению гидролиза комплексных хлорсодержащих ионов Sb в водн. р-рах главным образом путем создания высоких конц-ий ионов $Cl^-$. Из графика логарифмич. зависимости коэф. распределения Sb (5+) (между I и водн. р-рами HCl + LiCl) от $[H^+]$ найдено, что при ионной силе водн. фазы, равной 7, гидролиз Sb (5+) протекает с образованием гидроксо-иона $[SbCl_5(OH)]^-$. Отмечено, что экстракция Sb органич. кислородсодержащими р-рителями из среды HCl может происходить без образования замещенных оксониевых солей, по крайней мере, при низких $[H^+]$. А. Соловкин

6Б441. **Экстракция азотной кислоты диизоамиловым эфиром метилфосфоновой кислоты.** Соловкин А. С. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 6, 1345—1357.—Изучена совместная экстракция воды и $HNO_3$ диизоамиловым эфиром метилфосфоновой к-ты (R) и его р-рами в $CCl_4$, «керосине», бензоле и дибутиловом эфире в зависимости от конц-ии $HNO_3$ в водн. фазе ($C_H$) и R в органич. фазе, при комнатной т-ре. Установлено, что с увеличением $C_H$ содержание воды в органич. фазе вначале резко возрастает, после чего проходит через максимум и затем падает. Однако при $C_H > 10$ *M* вновь наблюдается значительное возрастание содержания воды в R. Из этих данных, а также из данных по измерению спектров поглощения органич. р-ров, приведенных в равновесие с водн. фазой различных конц-ий по $HNO_3$, найдено, что $HNO_3$ образует в органич. фазе комплексы состава $(HNO_3 \cdot nH_2O)_m R$, где $n = 3$ и 1 при $m = 1$ и $n = 0,5$ при $m = 2$ и 3. Образо-

вание комплекса с отношением $R/HNO_3 = 1$ подтверждено графич. методом. С применением в качестве высаливателей $LiNO_3$ и $KNO_3$, обладающих соответственно положительной и отрицательной гидратацией, показано, что экстракция $HNO_3$ с помощью R происходит по р-ции $m(HNO_3 \cdot nH_2O)$ (водн.) + R(орг.) $\rightleftarrows$ $HNO_3 \cdot nH_2O)_m$R(орг.). Определены константы равновесия р-ции как в случае чистого R, так и для его р-ров в $CCl_4$, «керосине» и бензоле. Обнаружена неограниченная взаимная растворимость R и 95—99 вес.% $HNO_3$. Сходные результаты получены для три-*н*-бутилфосфата. А. Соловкин

6Б442. **Поведение нитрата меди при экстракции нитратов уранила и плутония растворами трибутилфосфата.** Шевченко В. Б., Шилин И. В., Жданов Ю. В. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 6, 1366—1374.—В связи с изучением поведения макропримесей при экстракции нитратов уранила и плутония измерены коэф. распределения (α) $Cu(NO_3)_2$ (I) между водн. р-рами $HNO_3 + NaNO_3$ и $HNO_3 + LiNO_3$ и р-рами три-*н*-бутилфосфата (ТБФ) в бензоле и керосине, при комнатной т-ре. Установлено, что при экстракции I р-рами ТБФ в бензоле α растет с увеличением конц-ии ТБФ и ионной силы (μ) водн. р-ра. С увеличением конц-ии I в водн. р-ре при неизменных конц-иях ТБФ и μ = 5 α падает. Присутствие в водн. р-ре $UO_2(NO_3)_2$ снижает α, а присутствие $Al(NO_3)_3$ его увеличивает. Изменение $[H^+]$ в водн. р-ре в интервале $[H^+]$ до 1,5 *г-ион/л* не влияет на величину α. В зависимости от конц-ии $HNO_3$ в водн. р-ре (*C*) α (исходная конц-ия I равна 5 *г/л*) сначала проходит через максимум при *C* = 2,5 *M*, затем через минимум при *C* = 3 *M*, после чего медленно возрастает. Логарифмич. зависимость α от [ТБФ] в бензоле при исходной конц-ии I ~5 *г/л* и μ = const = 1; 3 или 5, в интервале [ТБФ] от 20 до 60 об.% выражается прямыми с тангенсом угла наклона (tg β), равным ~2. При [ТБФ] > 60 об.% tg β возрастает до 5, что, согласно мнению авторов, обусловлено неидеальностью системы ТБФ — бензол. Для р-ров ТБФ в керосине при μ = 5 tg β ≈ 3. Из этих данных, а также на основании определения совместной растворимости I и воды в 100%-ном ТБФ и его р-рах в бензоле и керосине найдено, что в системе ТБФ — бензол состав экстрагируемого соединения соответствует ф-ле $Cu(NO_3)_2 \cdot 2$ТБФ$\cdot H_2O$, а в системе ТБФ — керосин и в 100%-ном ТБФ — $Cu(NO_3)_2 \cdot 3$ТБФ$\cdot 2H_2O$, причем соединения являются неустойчивыми, и при т-ре ниже —10° разлагаются. При насыщении 14,6—78%-ных р-ров ТБФ в керосине I происходит расслоение р-ра на две фазы. А. Соловкин

6Б443. **Система три-*н*-бутилфосфат (ТБФ) — разбавитель — $HNO_3$ — $H_2O$.** Korpak Wincenty, Deptuła Czesław. The tri-N-butyl phosphate (TBP) — diluent — $HNO_3$ — $H_2O$ system. «Nukleonika», 1960, 5, № 1—2, 63—71 (англ.; рез. польск., русск.).—Изучено распределение $HNO_3$ между водой и 5 об.% р-ром ТБФ в мепазине (гидрированная фракция синтина) (I) в интервале конц-ий $HNO_3$ в водн. фазе ($C_в$) 0,49—23 *M* при 18 ± 2°. Установлено, что с ростом $C_в$ конц-ия $HNO_3$ в органич. фазе ($C_O$) проходит через максимум при $C_в$ = 16,6 *M*, после чего резко падает вследствие образования третьей фазы, существование которой обнаружено в интервале $C_в$ 17,1—19,8 *M*. Объем третьей фазы уменьшается с ростом $C_в$, что объясняется образованием сольвата ТБФ$\cdot 4HNO_3$, растворимого в водн. фазе. Из рассмотрения зависимости $C_O$ от $C_в$, а также на основании определения мол. отношения $HNO_3$ : ТБФ в третьей фазе, равного 2,8, авторы заключают, что экстракция $HNO_3$ с помощью ТБФ сопровождается образованием в органич. фазе оксониевых солей ТБФ$\cdot HNO_3$, ТБФ$\cdot 2HNO_3$ и ТБФ$\cdot 3HNO_3$, выделяющихся в третью фазу ввиду их ограниченной растворимости в I. Отмечена неограниченная смешиваемость ТБФ и 95 вес.% $HNO_3$. На основании этого разработан быстрый колич. метод определения ТБФ, растворенного в I. А. Соловкин

6Б444. **О полиморфизме и термических превращениях окиси алюминия.** Калинина А. М. В сб. «Материалы Всес. совещаний по химии и технол. глинозема, 1958». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 5—14.—С целью установления условий образования переходных модификаций $Al_2O_5$ и их природы изучалось термич. разложение гидраргиллита, $Al(NO_3)_3$ и $Al_2(SO_4)_3$. Исследования проводились с помощью термоанализа и рентгеновского фазового анализа. Установлено, что α, $\gamma_H$, κ и θ являются полиморфными модификациями, β и γ являются твердыми р-рами. В. Тарасов

6Б445. **Оптическое исследование полиморфного** превращения медного блеска. Schubert Enno. Optische Untersuchung der Modifikationsänderung des Kupferglanzes. «Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.», 1959, № 10, 215—231 (нем.).—Кристаллооптическим методом с помощью специально сконструированного нагревательного столика к микроскопу изучено явление полиморфного превращения медного блеска. Установлено, что ромбич. низкотемпературная модификация устойчива до 60°. Первые признаки изменения наблюдаются на образцах параморфизированного медного блеска при 62—70°. Превращение ромбич. модификации в гексагональную происходит в температурном интервале 86—100° и связано со значительным изменением объема (~3,5%), наблюдаемым под микроскопом как изменение рельефа шлифа. Процесс обратим, и при охлаждении ниже 90° заметно обратное изменение объема. В. Чурбаков

6Б446. **Влияние химического состава на форму кривой мартенситного превращения.** Brook R., Entwisle A. R., Ibrahim E. F. The effect of chemical composition on the shape of martensite transformation curves. «J. Iron and Steel Inst.», 1960, 195, № 3, 292—298 (англ.).—С помощью металлографич. и дилатометрич. методов анализа исследовано влияние C, Cr и Ni на образование мартенсита (M) в легированных сталях (Ni 19,76—4,79%, Cr 4—15,5%). Установлено, что зависимость степени превращения M от т-ры выражается прямой линией в пределах 5—50% превращения. Наклон линии превращения является выражением зависимости от термодинамич. функции $\partial\Delta F^{\alpha\rightarrow\gamma}/\partial T$, где $\Delta F^{\alpha'\rightarrow\gamma}$ — разность свободных энергий аустенита и M. Л. Шведов

6Б447. **Мезоморфизм и полиморфизм простых производных *n*-трифенила.** Culling P., Gray G. W., Lewis D. Mesomorphism and polymorphism in simple derivatives of *p*-terphenyl. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2699—2704 (англ.).—Проверено предположение, что простые диполярные заместители в положении 4 и 4″ у *n*-трифенила (I) могут создать межмолекулярные силы притяжения, способные параллельно ориентировать молекулы в жидком состоянии, т. е. что такие производные могут образовывать жидко-кристаллич. фазы (ЖКФ). Описана методика синтеза 4,4″-производных I. Обнаружено, что 4-метокси-4″-нитро-*n*-трифенил (т. пл. 210—212°) и 4-циано-4″-нитро-*n*-трифенил (т. пл. 232°) образуют нематич. ЖКФ вплоть до 259 и 275° соответственно, а 4-хлор-4″-нитро-*n*-трифенил (т. пл. 258°), 4-амино-4″-нитро-*n*-трифенил (т. пл. 300—301°) и 4-ацетамид-4″-нитро-*n*-трифенил (т. пл. 332—333°) не образуют ЖКФ, так как для них кинетич. энергия броуновского движения выше межмолекулярной энергии ориентации. 4-ацетамид-3,4″-динитро-*n*-трифенил и 4-амино-3,4″-динитро-*n*-трифенил имеют по 2 модификации в твердом состоянии, первые, плавящиеся соответственно при 225 и 200—206°, обра-

зуют нематич. ЖКФ, переходящие в изотропные жидкости при 228 и 212° соответственно, вторые модификации непосредственно плавятся в изотропные жидкости при 230,5—231,5 и 218—219° соответственно.

А. Стрельников

6Б448. **Влияние свинца, висмута, серебра и сурьмы на рост зерна в олове, очищенном зонной плавкой.** Holmes E. L., Winegard W. C. Effects of lead, bismuth, silver, and antimony on grain growth in zone-refined tin. «J. Inst. Metals», 1960, 88, № 11, 468—470 (англ.).—Исследовано влияние небольших добавок Pb, Bi, Ag и Sn на скорость роста зерна в Sn, очищенном зонным рафинированием. Средний диаметр зерен определялся из общего кол-ва зерен, находящихся в нескольких произвольных сечениях образцов, отожженных при т-рах 175—220°. Значение среднего диаметра зерна $D$ в зависимости от т-ры, в присутствии Pb, Bi и Ag выражается ур-нием $D=[K_0\exp(-Q_G/RT)\exp(-Q'/R)(T^{-1}-T_m^{-1})t]^n$, где $K_0$ — постоянная, $Q_G$ — энергия активации роста зерна очищенного Sn, $Q'$, $n$ — величины, зависящие от характера примеси и ее содержания (определены на основании опытов), $T_m$ — т-ра плавления Sn, $t$ — скорректированное время ($D=0$ при $t=0$). Pb, Bi и Ag замедляют рост зерна, причем Ag наиболее сильно, а Pb наименее. По мере приближения к точке плавления Sn, скорость роста приближается к скорости роста зерна чистого Sn. В присутствии Sb скорость роста не подчиняется выведенной закономерности и уменьшается по мере приближения к точке плавления Sn. Л. Шведов

6Б449. **О кинетике образования кристаллических зародышей на изоморфных ядрах.** Каишев Р., Мутафчиев Б. Върху кинетиката на образуването на кристални зародиши върху изоморфни ядра. «Изв. Хим. ин-т, Бълг. АН», 1960, 7, 177—196 (болг.; рез. русск., нем.).—Выведена ф-ла для вычисления скорости образования кристаллич. зародышей на изоморфных конденсационных ядрах. Ф-ла применена для предельных частных случаев — очень малых ядер и вполне смачиваемых ядер, а также для скорости образования капелек тумана. М. Баранаев

6Б450. **Зарождение и рост кристаллов при адсорбции посторонних веществ на их поверхности.** Каишев Р., Мутафчиев Б., Растеж и зараждане на кристалите при адсорбция на чужди вещества върху повърхността им. «Изв. Хим. ин-т. Бълг. АН», 1960, 7, 145—176 (болг.; рез. русск., нем.).—Дано выражение для средней работы десорбции с одного адсорбционного центра, идентичное ур-нию Шишковского, и вычислена скорость отложения новых слоев на поверхности кристаллов. Найдено, что при малых заполнениях поверхности адсорбция ускоряет процесс образования зародышей. При больших заполнениях изменяется форма зародышей. Вычислена также работа и скорость образования жидких зародышей в гомог. среде и на подкладке в присутствии адсорбированных посторонних в-в. М. Баранаев

6Б451. **Смерзание, поверхностная диффузия и срастание кусков льда.** Kingery W. D. Regelation, surface diffusion, and ice sintering. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 5, 833—838 (англ.).—Микроскопическими наблюдениями за срастанием шариков льда радиусом 0,1—3 *мм* при —17,8°, а также при —2,2 и —25,1° установлено, что срастание обусловлено не наличием пленки жидкой воды в местах соприкосновения и последующим смерзанием, а поверхностной диффузией молекул $H_2O$. Коэф. поверхностной диффузии очень велик и сильно зависит от т-ры. Расчет показывает, что срастание не может быть обусловлено испарением-конденсацией, объемной диффузией или вязким течением. М. Баранаев

6Б452. **О способности крупнозернистого гидрата окиси алюминия индуцировать зародышеобразование при разложении алюминатных растворов.** Kuznetsov S. I., Derevyankin V. A. On the ability of coarse grained aluminium hydroxide to induce nucleation in decomposition of aluminate solutions. (In connection with articles by S. Maričić). «Croat chem. acta», 1959, 31, № 4, 141—148 (англ.; рез. сербо-хорв.).—Экспериментально, путем осаждения гидрата окиси алюминия на тщательно фракционированных крупных кристаллах, а также электронномикроскопич. исследованиями показано, что на поверхности крупных кристаллов возможно образование зародышей, на которых вырастают «дендриты». На поверхности мелких кристаллов образование «дендритов» менее вероятно. М. Баранаев

6Б453. **Критические явления в системе гексаметиленимин — вода. III. Диффузия вблизи критической точки.** Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Цеханская Ю. В., «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 6, 1250—1254 (рез. англ.).—Методом капилляра измерена скорость диффузии в системе гексаметиленимин (I) — вода при т-рах 0,2 и 67,6° и конц-иях I 0—40 вес.%. Диффузия охарактеризована одним общим коэф. $D_{12}$, вычисляемым по эксперим. данным. Показана возможность применения упомянутого метода для определения истинного значения $D_{12}$ в случае зависимости его от состава р-ра. Скорость диффузии, измеренная при 67,6°, падает в крит. точке до нуля, практически прекращаясь в значительном интервале составов, прилегающих к критическому. Влияние крит. точки распространяется также и на широкую область т-р. Хотя диффузия при 0,2° вблизи крит. состава и не прекращается, скорость ее резко падает с увеличением конц-ии I в р-ре до критической. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 8, 29921. Ю. Счесленок

---

**См. также:** Фазовые переходы 6Б175, 6Б178, 6Б257, 6Б265, 6Б315, 6Б316. Термохимия 6Б89, 6Б105, 6Б168, 6Б642, 6Б682, 6Б685. Термодинамика: кристаллов 6Б222—6Б225, 6Б235, 6Б237; аморфных тел 6К301; жидкостей, газов 6Б83, 6Б326, 6М239; р-ров 6Б595, 6Б596, 6Б600, 6Б604, 6Б612; полимеров 6Р22, 6Р23, 6Р54. Ур-ния состояния 6И16, 6К27. Равновесия 6Б115, 6Б117, 6Б572, 6В37, 6В39, 6В40, 6В44, 6В46, 6Б58, 6В64, 6В72, 6В78, 6В79, 6Ж1, 6И45, 6К29. Экстракция 6Б349, 6Б350, 6В57, 6М149. Физ.-хим. анализ систем неорганич. 6Б276, 6Б278, 6Б613—6Б615, 6Б618, 6В20, 6В21, 6К289, 6К297, 6К298; органич. 6Б598, 6Б599, 6Б616, 6Б617. Приборы и методы 6Е32, 6Е39—6Е41, 6Е51, 6Е53. Термодинамич. основы хим. техники 6И80

## КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

6Б454. **Величина трансмиссионного коэффициента в химической кинетике.** Solbakken Age. Transmisjonskoeffesientens betydning i kjemisk reaksjonskinetik. «Tidsskr. kjemi, bergvesen og metallurgi», 1959, 19, № 9, 199—202 (норв.; рез. англ.).—Отмечается, что трансмиссионный коэф. констант скоростей р-ций, проходящих с изменением полного спина системы реагирующих молекул, должен быть аномально мал. Для определения энтропии активированного комплекса р-ций в газовой среде необходимо ввести новую переменную, описывающую неадиабатич. переходы, что существенно усложнит расчет. В качестве примера рассмотрен ряд гомог. и гетерог. неадиабатич. р-ций. Е. Никитин

6Б455. **Внутримолекулярные процессы в мономолекулярных реакциях.** Wilson David J. Intramolecular processes in unimolecular reactions. «J. Phys.

Chem.», 1960, 64, № 3, 323—327 (англ.).—Рассчитана скорость мономолекулярного распада сложных молекул в области больших и малых давлений при учете внутримолекулярного обмена энергий для модели, в которой распадающаяся молекула аппроксимируется системой слабо связанных квантовых осцилляторов. Взаимодействие между осцилляторами (вследствие ангармоничности) приводит в первом приближении теории возмущений к одноквантовым переходам. Вероятность одноквантового перехода предполагается пропорциональной числу возможных путей активации $k$-го осциллятора с данной колебательной энергией. Общее кинетич. ур-ние включает эти внутримолекулярные процессы, а также взаимодействие молекулы с тепловым резервуаром и спонтанную диссоциацию при достаточно высоких энергиях. Полученное выражение для константы скорости распада описывает кинетику распада 1-го и 2-го порядка, причем характер области перехода от 1-го типа кинетики ко 2-му зависит от параметров внутримолекулярного взаимодействия колебаний. Для рассмотренного случая слабого взаимодействия между осцилляторами переходная область оказывается шире области, которая получается в предположении очень сильного взаимодействия. Возможно, что с этим связаны наблюдаемые особенности зависимости скоростей распада $N_2O$ и *цис-транс*-изомеризации циклопропана от давления.
Е. Никитин

6Б456. **Метод определения кинетических констант и областей протекания химических реакций, осуществляемых в потоке.** Панченков Г. М., Жоров Ю. М. «Докл. АН СССР», 1960, 130, № 6, 1280—1283.— В результате интегрирования общего ур-ния кинетики проточных р-ций для гетерогенно-каталитич. процессов авторы получили выражение $W_S = -n_0^2/S_0 l \cdot dx/dn_0$ (1), где $W_S$ — скорость р-ции, $n_0$ — скорость подачи в-ва, $S_0$ — поверхность катализатора на единицу длины реакционного пространства, $l$ — длина реакционного пространства и $x$ — степень превращения в-ва. Соотношение (1) позволяет определить скорость р-ции непосредственно из эксперим. кривых зависимости $x$ от $n_0$. Авторами изучена константа крекинга кумола в широком интервале т-р и объемных скоростей на промышленном алюмосиликатном катализаторе. Соотношение (1) использовано для определения энергий активации крекинга кумола в диффузионной, кинетической и промежуточной областях. Выражение, аналогичное (1), получено также для гомог. проточных р-ций.
В. Веденеев

6Б457. **Отрыв атома водорода от аминов и аминоподобных соединений.** Brinton R. K. The abstraction of hydrogen atoms from amines and related compounds. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 8, 1339—1345 (англ.).—Исследованы р-ции метильных радикалов, образующихся при распаде ди-*трет*-бутилперекиси, с метил- и этиламином, диметил-, диэтил- и диизопропиламином, этиленимином, *трет*-бутилэтиленимином, *трет*-бутилацетальдимином и ацетальдазином при 125 и 157°. Приводятся энергии активации и предэкспоненциальные множители р-ций отрыва атома H метильными радикалами. Делается вывод, что атом H, связанный с азотом, легче отрывается метильным радикалом, чем связанный с углеродом.
А. Чайкин

6Б458. **Замечания, касающиеся гомогенной реакции обмена между водородом и дейтерием.** Cimino A., Molinari E., Volpi G. G. Comment of the homogeneous exchange reaction between hydrogen and deuterium. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 616—617 (англ.).—Обсуждаются результаты, полученные авторами ранее (РЖХим, 1957, № 14, 47407) при исследовании р-ции изотопного обмена между $H_2$ и $D_2$. Подчеркивается, что $O_2$, диффундирующий через стенки реакционного сосуда, влияет на скорость обмена, катализируя гетерог. р-цию. Исключение влияния $O_2$, адсорбированного на стенках, приводит к уменьшению суммарной константы скорости р-ции в интервале т-р 910—1010°K в 2 раза. Этим объясняется отличие результатов авторов от литературных данных (Farkas A., Farkas L., «Proc. Roy. Soc. (London)», 1935, A152, 152; Van Meersche M., «Bull. Soc. chim. Belg.», 1951, 60, 99).
В. Скурат

6Б459. **О кинетике реакции окиси хлора с двуокисью азота в газовой фазе и в жидком конденсате.** Martin H., Meise W., Engelmann E. Über die Kinetik der Reaktion des Dichlormonoxyds mit Stickstoffdioxyd in der Gasphase und im flüssigen Kondensat. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1960, 24, № 5-6, 285—299 (нем.).—Изучалась кинетика изменения давления в смеси $NO_2$ (с $N_2O_4$) с $Cl_2O$ при начальном давл. 150—200 *мм* рт. ст. и т-ре 20—60° в кварцевой колбе, пустой и заполненной насадкой из кварцевых шариков. Продукты р-ции определялись с помощью спектров поглощения. Проводилась также разгонка прореагировавшей смеси на две фракции, которые анализировались затем по давлению и плотности паров. Р-ция протекает по ур-нию $2NO_2 + Cl_2O = NO_3Cl + NO_2Cl$. Скорость р-ции описывается ур-нием $-dp(Cl_2O)/dt = kp(Cl_2O)p(NO_2)$, где $k = 4{,}35 \cdot 10^{10} \exp(-11\,600/RT)$ *см*$^3$ · *моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$. Лимитирующей стадией является процесс $NO_2 + Cl_2O \rightarrow NO_2Cl + OCl$, а процесс $NO_2 + OCl \rightarrow NO_3Cl$ протекает быстро. Изучалась также р-ция в конденсате $N_2O_4 + Cl_2O$ при т-ре —25°. В этом случае р-ция протекает по ур-нию $2Cl_2O + N_2O_4 = 2NO_3Cl + Cl_2$. Р-ция имеет по крайней мере две стадии и протекает с промежуточным образованием $N_2O_5 : Cl_2O + N_2O_4 \rightarrow N_2O_5 + Cl_2$, $Cl_2O + N_2O_5 \rightarrow 2NO_3Cl$. В газовой фазе эти процессы не идут.
В. Скурат

6Б460. **Изотопный эффект в процессе пиролиза $C^{14}H_3COONa$.** Złotowski Ignacy, Zieliński Mieczysław. Efekt izotopowy w procesie pirolizy $^{14}CH_3COONa$. «Nukleonika», 1960, 5, № 1—2, 27—32 (польск.; рез. русск., англ.).—Изотопный эффект $C^{14}$ при пиролизе $C^{14}H_3COONa$ при 450° равен $3{,}4 \pm 0{,}4\%$. Сравнение эксперим. изотопного эффекта с теоретическим, рассчитанным на основании модели «трех центров» Бигелейзена, привело авторов к выводу, что скорость р-ции определяется разрывом связи между метильной и карбоксильной группами. Масс-спектрометрич. анализ показал, что газовые продукты пиролиза не содержат этана. Не найдено $C^{14}$ в полученном $Na_2CO_3$. Эти факты указывают на гетеролитич. механизм пиролиза.
Резюме авторов

6Б461. **Опыты по пиролизу этана в ударных трубах.** Skinner Gordon B., Ball William E. Shock tube experiments on the pyrolysis of ethane. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 8, 1025—1028 (англ.).— Кинетика пиролиза $C_2H_4$ (0,5 и 6% в смеси с Ar) в ударных трубах изучалась при 1057—1418°K и общем давл. 5 *атм*. Исследовано влияние $H_2$, $C_2H_4$ и $CH_4$ на кинетику р-ции. Показано, что р-ция может быть описана усовершенствованным механизмом Райса — Герцфельда, а полученные константы скоростей р-ций хорошо согласуются с константами, известными для более низких т-р.
А. Чайкин

6Б462. **Пиролиз органических соединений. I. Кинетическое изучение пиролиза толуола.** Takahasi Makoto. Pyrolysis of organic compounds. I. Kinetic study of the pyrolysis of toluene. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 6, 801—808 (англ.).—Изучен пиролиз толуола при $T$ 737—953° в струевых условиях, временах контакта 0,02—0,3 сек. и давл. 5—10 *мм* рт. ст. Основные продукты распада: дибензил, диметилдифенил, $H_2$ и $CH_4$. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ не является строго линейной, энергия активации распада растет с т-рой: от 73,7 в интервале 738—849° до 103,5 *ккал/моль* в интервале 903—956°. Автор предполагает, что наряду с разрывом связи C—H в группе $CH_3$ может идти от-

рыв атома H из бензольного кольца, что приводит к изменению энергии активации. С. Поляк

6Б463. **О высокотемпературном дегидрировании этилбензола.** Бродский А. М., Лавровский К. П., Филатова Е. Д. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 8, 1490—1494.—Кинетика термич. дегидрирования этилбензола (I) изучалась в кипящем слое теплоносителя в условиях идеального перемешивания при т-рах 660—740°. Р-ция следует 1-му порядку. Энергия активации 44 ± 2 *ккал/моль*, предэкспоненциальный фактор $\sim 10^{10}$. Выход стирола на превращенный I достигает 58% при 660° и 70—75% при 690—740°. А. Ревзин

6Б464. **Изучение механизма некоторых окислительно-восстановительных реакций изотопными методами.** Бродский А. И. «Kernenergie», 1960, 3, № 9, 827—833 (рез. нем., англ.).—Обзор. Библ. 27 назв. О. Г.

6Б465. **Кинетика окисления метана. II. Зависимость от концентрации метана.** Magee Ellington M. Kinetics of methane oxidation. II. The dependence on methane concentration. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 14, 3553—3557 (англ.).—См. РЖХим, 1961, 2Б427. Сообщение I см. РЖХим 1959, № 15, 52674. Э. Б.

6Б466. **Влияние покрытия стенок сосуда хлористым магнием на процесс окисления метана.** Корниенко Т. П., Поляков М. В. «Укр. хим. ж.», 1960, 26, № 4, 440—445.—Изучено влияние покрытия поверхности кварцевого реакционного сосуда $MgCl_2$ на объемную стадию окисления $CH_4$. Опыты проводились при 600° и давлении смеси 15% $CH_4$ — воздух 500 *мм* рт. ст. Доля покрытой части составляла 1/4, 1/2, 3/4 и 1 от общей поверхности сосуда. В начале р-ции расход $O_2$ намного превышает расход $CH_4$ как в присутствии, так и в отсутствие $MgCl_2$, в связи с чем допускается возможность адсорбции $O_2$ на поверхности. С увеличением степени покрытия уменьшаются скорости накопления $H_2$, CO и $CO_2$, но их конц-ии к концу р-ции остаются неизменными. Содержание $CH_2O$ в конце р-ции сильно уменьшается в присутствии $MgCl_2$. Поскольку при давл. 500 *мм* рт. ст. превалирующая роль обрыва цепей на поверхности исключается, то влияние $MgCl_2$ на выход $CH_2O$ объясняется инициированием поверхностью вторичной р-ции окисления $CH_2O$ в CO. Так как покрытие поверхности влияет на р-цию в течение всего времени ее протекания, то р-ция является гетерогенно-гомогенной. В. Азатян

6Б467. **Реакции твердое тело — жидкость. Часть I. Определение механизма реакции твердое тело — жидкость.** Kelly Roger. Solid — liquid reactions. Part I. The determination of solid-liquid reaction mechanisms. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 7, 1209—1217 (англ.).—Сделана попытка разработки теории метода изучения механизма р-ции твердого тела (ТТ) с жидкостью (Ж) с помощью меченых атомов (РЖХим, 1955, № 21, 48526) с целью распространения его на более разнообразные эксперим. условия. Не накладывается ограничений на состав реагирующих и получающихся ТТ, а также на начальное расположение меченых атомов. Учитывается влияние обмена между Ж и обоими ТТ. Рассматриваются две разные системы механизмов. В одной, более распространенной системе, поскольку в ней принимается быстрый «внешний» обмен во многих направлениях, механизмы классифицируются в зависимости от того, протекает ли р-ция на поверхностях ТТ. В другой системе, применимой в отсутствие «внешнего» обмена или при медленном обмене, механизмы классифицируются в соответствии со степенью перемешивания с Ж последовательно реагирующих порций ТТ. По резюме автора

6Б468. **Кинетика реакции изотопного обмена между аквоионами Co(2+) и Co(3+).** Bonner N. A., Hunt J. P. Kinetics of the Co (III) aq.— Co (III) aq. isotopic exchage reaction. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 15, 3826—3828 (англ.).—Продолжено исследование р-ции переноса электронов (ПЭ) между аквоионами Co(2+) и Co (3+) (Bonner N. A., Hunt J. P. «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, 74, 1866). Определена энергия активации (13,2 *ккал/моль*) и энтропия активации ПЭ (—13 энтр. ед.). Блестящая Pt-фольга и удаление $O_2$ из р-ра не влияют на скорость ПЭ. В $D_2O$ (> 95%) ПЭ замедляется в 2 раза. В р-рах 0,85 *f* $HNO_3$ + 0,15 *f* $HClO_4$ и 0,85 н. $H_2SO_4$ + 0,15 *f* $HClO_4$ ПЭ ускоряется соответственно в 1,25 и 8,5 раза по сравнению с р-ром 1*f* $HClO_4$. Следы $Cl^-$ не влияют на ПЭ. При постоянной ионной силе р-ра и скорость р-ции ($v$) подчиняется ур-нию $v = [Co(2+)][Co(3+)] \cdot [k + k_2/(H^+)]$. В р-рах $HClO_4 + NaClO_4$ найдена линейная зависимость между логарифмом функции коэф. активности и отношением $(HClO_4)/[(HClO_4) + (NaClO_4)]$. Б. Каплан

6Б469. **Перекисные соединения в системе $Na_2MoO_4 — CoSO_4 — H_2O_2 — H_2O$.** Перельман Ф. М., Верховская А. К., «Кинетика и катализ». М. АН СССР, 1960, 75—80.—Исследовано изменение каталитич. активности системы из солей кобальта и молибдена в р-ции разложения перекиси водорода в зависимости от соотношения компонентов катализатора и pH среды. Параллельно изучен состав перекисных соединений, образующихся в данной системе. Найдено, что при pH 5,0 максимально активные составы образуются при соотношении $Co^{2+} : MoO_4^{2-} = 9 : 1$, в то время как один $MoO_4^{2-}$ в этих условиях не производит каталитич. действия, а активность одного лишь $Co^{2+}$ в 1,5 раза меньше. Установлено, что в ходе катализа возможно образование ряда неустойчивых смешанных пермолибдатов переменного состава. При этом повышению каталитич. активности составов соответствует образование пермолибдатов с более высоким содержанием активного кислорода. Ф. Перельман

6Б470. **Абсорбция и химическая реакция. Система $CO_2 — H_2O — NH_2CH_2CH_2OH$.** Astarita Gianni. Assorbimento e reazione chimica simultanei: il sistema: $CO_2 — H_2O — NH_2CH_2CH_2OH$. «Ricerca scient.», 1960, 30, № 5, 658—666 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Измерена скорость абсорбции $CO_2$ при 21,5° водн. р-рами моноэтаноламина (I) с начальной конц-ией 0,25, 0,50 и 1,0 *моль/л* при времени контакта 0,02—0,07 сек. Соотношение между коэф. хим. сорбции ($k_ж$) и физ. сорбции ($k_ж^0$) выражается эмпирич. ур-нием вида $I = k_ж : k_ж^0 = 7,15 (B_0 t)^{1/2} t^{-0,18}$, где $B_0$ — начальная конц-ия I и $t$ — время контакта в $10^{-2}$ сек. Среднее отклонение эксперим. данных от этого ур-ния ~ 4%. Указанное ур-ние и эксперим. данные соответствуют ур-ниям, выведенным на основе теоретич. представлений о скорости абсорбции при одновременно протекающей хим. р-ции 2-го порядка, и подтверждают предполагаемый механизм процесса, согласно которому имеет место как непосредственное взаимодействие $CO_2$ с аминной группой, так и взаимодействие $CO_2$ с продуктами гидролиза аминной и спирт. групп. Медленными стадиями этих р-ций являются соответственно р-ции $CO_2 + OH^- = HCO_3^-$ и $CO_2 + NH_2RO^- = NH_2ROCOO^-$. В. Щекин

6Б471. **Исследование первичного кинетического солевого эффекта. Сообщение VII. Изменение солевого эффекта в зависимости от диэлектрической постоянной растворителя. Сообщение VIII. Солевой эффект в ряду солей с одинаковыми катионами в смеси вода — диоксан.** Carassiti Vittorio, Dejak Camillo. Mazzei Ileana. Ricerche sull'effetto cinetico primario di sale. Nota VII. Variazione dell'effetto in dipendenza della costante dielettrica del solvente. Nota VIII. Confronto dell'influenza di una serie di elettroliti a uguale catione in miscele di acqua e diossano, «Ann. chimica», 1960, 50, № 6-7, 979—987; 988—996 (итал.).—*VII*. Исследован первичный солевой эф-

фект в р-ции $2KJ + K_2S_2O_8 = 2K_2SO_4 + J_2$ при постоянной конц-ии обоих реагентов ($[KJ] = 0{,}01667$ *M*, $[K_2S_2O_8] = 0{,}008333$ *M*) в смесях диоксан — вода разного состава с диэлектрич. постоянной (*D*) от 53,5 до 75,8. Солевой эффект характеризовался значением $\lg(K/K_0)$, где $K$ и $K_0$ — константы скорости р-ции соответственно до и после прибавления соли. При равной конц-ии прибавленной соли величины $K$ и $K_0$ от прибавления диоксана значительно изменяются в одном и том же направлении, поэтому $\lg(K/K_0)$ изменяется незначительно. Вид кривых зависимости $\lg(K/K_0)$ от ионной силы р-ров ($\mu$) одинаков с аналогичными кривыми для той же р-ции в водн. р-рах, приведенными ранее (сообщение VI, РЖХим, 1960, № 22, 87776), также как и относительное расположение кривых для различных хлоридов. Линейное возрастание $\lg(K/K_0)$ с увеличением $1/D$ приближенно соблюдается только для мало гидратированных ионов (K, Ba); для ионов более гидратированных, напр. для Li и в меньшей степени для Na и Ca, наблюдается первоначальное уменьшение $\lg(K/K_0)$ при возрастании $1/D$. Отклонения от обычно наблюдаемой в других р-рителях зависимости $\lg(K/K_0)$ от $1/D$ объясняются сольватацией ионов с диоксаном.

*VIII.* Исследован первичный солевой эффект в указанной выше р-ции для ряда солей Na: хлорида, бромида, фторида, нитрата, сульфата, тартрата и цитрата. Кривые зависимости $\lg(K/K_0)$ от $\sqrt{\mu}$, также как и в водн. р-рах, располагаются раздельно для одно-, двух- и трехвалентных анионов. При увеличении содержания диоксана в смеси эти кривые несколько сближаются. Изображение зависимости $\lg(K/K_0)$ только от $\sqrt{\mu_к}$ ($\mu_к$ — катионная ионная сила) ведет к еще большей дифференциации кривых для анионов различной валентности, тогда как в водн. р-рах зависимость $\lg(K/K_0)$ от $\sqrt{\mu_к}$ приводит к сближению кривых. Кривые зависимости $\lg(K/K_0)$ от $1/D$ показывают, что чем больше валентность и размеры аниона, тем более резко выражено вначале уменьшение $\lg(K/K_0)$ при возрастании $1/D$. При более высоких значениях $1/D$ кривые приближаются к теоретическим, полученным для других р-рителей. Считается доказанным, что показанная в предыдущих работах специфичность взаимодействия между ионами противоположного заряда не может быть отнесена только за счет явлений, преобладающих в р-рах с низкой величиной *D*, напр. за счет ассоциации ионов, и механизм солевого эффекта можно полнее объяснить с точки зрения теории Брёнстеда — Кристиансена. В. Щекин

**6Б472. Механизм пероксидазной активности комплекса Fe(3+) с ЭДТА в катализированной реакции перекиси водорода с *n*-амино-*N,N*-диэтиланилином.** Mader Paul M. Mechanism of the peroxidatic activity of iron (III) — EDTA in the catalyzed reaction of hydrogen peroxide with p-amino-N,N-diethylaniline. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2956—2961 (англ.).—Кинетика взаимодействия $H_2O_2$ с *n*-амино-*N,N*-диэтиланилином (I) в присутствии комплекса $Fe^{3+}$ с этилендинитрилтетрауксусной к-той (II) изучалась в водн. р-ре при 25°, pH 9,67—10.54 и ионной силе 0,38. За ходом р-ции следили по убыли конц-ии $H_2O_2$, которую определяли полярографически. Продуктом окисления является хинондиимин $(C_2H_5)_2N^+C_6H_4$-NH (III). Во избежание вторичных р-ций с участием III последний связывали, добавляя систему 4-хлор-1-нафтол, образующий с III нерастворимый индоанилиновый краситель. Скорость р-ции как функция $H_2O_2$ имеет максимум, положение которого зависит от pH, и пропорциональна конц-ии I и II. Предлагается механизм р-ции, согласно которому I окисляется III с образованием комплекса $Fe^{2+}$ — II, а затем III реагирует с $H_2O_2$ с регенерацией $Fe^{3+}$ — II комплекса. В. К.

**6Б473. Спектрофотометрическое изучение обесцвечивания цистеината трехвалентного железа.** Leussing D. L., Mislan J. P., Goll R. J. A spectrophotometric study of the bleaching of ferric cysteinate. «J». Phys. Chem.», 1960, 64, № 8, 1070—1073 (англ.).— Кинетика обесцвечивания $FeOH(Cy)_2^{2-}$ (I), где Cy — цистин и его ионы, изучалась в интервале pH 8,8—10,1 при ионной силе р-ра 0,1 и т-ре 25° спектрофотометрически при 580 *мμ*. Скорость р-ции следует 2-му порядку и не зависит от начальных конц-ий Fe(3+) и Fe(2+). Предложен механизм

$$2I \overset{K_1}{\rightleftarrows} (I)_2 \overset{k_1}{\longrightarrow} 2Fe(2+) + Cy;\ I \overset{K_2}{\rightleftarrows} FeOHCy + Cy^{2-};\ FeOH\cdot$$

$$\cdot\ Cy + I \overset{K_3}{\rightleftarrows} Fe_2(OH)_2\cdot Cy_3^{2-} \overset{k_2}{\longrightarrow} 2Fe(2+) + Cy,$$

который согласуется с формой кинетич. кривой и аналогичен механизму для р-ции меркаптоацетата Fe(3+) (II) (РЖХим, 1957, № 12, 40705). Найдено $k_1K_1 = 2$ *л/моль сек*, $k_2K_2K_3$ 0,105 $сек^{-1}$. По-видимому, окисление I протекает аналогично II через координацию двух меркаптидных групп вокруг одного атома Fe. I окисляется быстрее II за счет разницы в энергии переноса электрона от S к Fe. А. Ревзин

**6Б474. О некоторых принципах подбора катализаторов для жидкофазной гидратации ацетилена в ацетальдегид.** Флид Р. М. «Тр. Ин-та хим. наук. АН КазССР», 1959, 5, 81—91.—Рассмотрены основные особенности механизма каталитич. гидратации $C_2H_2$ и влияние на активность катализатора таких параметров, как радиус катиона, его потенциал ионизации и сродство к электрону, нормальный электродный потенциал катиона и хим. природа аниона. Автор приходит к выводу, что перспективными нертутными катализаторами жидкофазной гидратации $C_2H_2$ могут быть соли Cu и, возможно, Ag. Предложенный автором в качестве катализатора р-р CuCl в 82%-ном р-ре $ZnCl_2$ в лабор. условиях при проведении процесса при 170—175° не уступает в активности и селективности ртутному катализатору Кучерова. М. Сахаров.

**6Б475. Окисление пинакона хромовой кислотой.** Chang Y. W., Westheimer F. H. The chromic acid oxidation of pinacol. «J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, № 6, 1401—1405 (англ.).—Водный р-р хромовой к-ты окисляет пинакон количественно в ацетон. Скорость окисления пропорциональна конц-ии пинакона, ионов $H^+$ и ионов $HCrO_4^-$. Скорость р-ции в $D_2O$ в 2,7 раза больше, чем в $H_2O$. Скорость окисления монометилового эфира пинакона хромовой к-той мала по сравнению со скоростью окисления пинакона и имеет нулевой порядок по к-те в водн. р-ре *n*-толуолсульфокислоты. Окисление пинакона в присутствии $Mn^{2+}$, превращающегося в $Mn^{4+}$, идет с малым индукционным фактором. Механизм р-ции включает стадию образования эфира хромовой к-ты и пинакона как промежуточного соединения. Г. Заиков

**6Б476. Влияние температуры и солевого эффекта на скорость деполимеризации триоксана в концентрированных растворах хлористоводородной кислоты.** Brice L. K., Lindsay L. P. Temperature and salt effects on the rate of depolymerization of trioxane in concentrated hydrochloric acid solutions. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 14, 3538—3540 (англ.).—Дилатометрически изучена кинетика деполимеризации триоксана в водн. р-ре HCl (1—9 *M*) при т-ре 30—60°. Для константы скорости 1-ого порядка получено ур-ние $k = 3{,}6\cdot 10^{13}\ h_0^{1,18} \exp(-28700/RT)$, где $h_0$ — функция кислотности Гаммета. Влияние соли (1 *моль/л*) на $k$ при 40° и при 4 *M* HCl характеризуется отношением $k_s/k$, где $k_s$ константа скорости в присутствии соли. Значение $k_s/k$ для LiCl 2,12, NaCl 1,87, KCl 1,50, $NH_4Cl$ 1,50, $N(CH_3)_4Cl$ 1,23 и $C_6H_5NHCl$ 1,47. Влияние LiCl при 45° выражается ф-лой $\lg k = -1{,}16\,H_0 + 0{,}320\cdot$

$\cdot c$ — 6,318, где $H_0$ — функция кислотности р-ра без соли при 25° и $c$ — молярная конц-ия соли. А. Реканд

6Б477. **Кислотно-катализированный гидролиз ангидридов карбоновых кислот.** Bunton C. A., Perry S. G. The acidcatalysed hydrolysis of carboxylic anhydrides. «J. Chem. Soc.», 1960, July, 3070—3079 (англ.).— Кинетика гидролиза уксусного (I), уксуснобензойного (II), бензойного (III), уксусномезитиленового (IV) и мезитиленового ангидрида (V) изучалась в водн. р-ре (для I) и в смесях ацетон — вода (А — В) в присутствии $HClO_4$ при разных т-рах. Энтропия активации (энтр. ед.) для I в водн. р-ре +2,2, для смесей А — В разного состава от —16,1 до —19,3, для II —22,4; III —18,9; IV —3,8; V —8,6. Скорость гидролиза I (в водн. р-ре) и IV линейно зависит от кислотной функции Гаммета $H_0$, в то время как для I в АВ, II и III линейно зависит от конц-ии $HClO_4$. В опытах с $H_2O^{18}$ установлено, что в II, а также в $n$-нитробензойном ангидриде рвется связь ацетил — О, в IV — преимущественно связь мезитоил — О. Для I в АВ, II и III р-ция протекает по механизму $A$-2, а для I в водн. р-ре, IV и V по механизму $A$-1. Основным путем р-ции для IV является образование иона мезитоилия из сопряженной к-ты IV. Кинетика р-ций рассмотрена с точки зрения гипотезы Цуккера — Гамметта. Зависимость $\lg k_1$ от $-(^3/_4)H_0 + (^1/_4)\ \lg[HClO_4]$ для I и II линейна в разных р-рителях с наклоном 0,8 и 0,75 соответственно. Авторы считают, что молекула $H_2O$ не связана непосредственно с реакционным центром (РЦ) переходного состояния. Реакционная способность растет с увеличением расстояния от РЦ до атома О в переходном состоянии. Наряду с этим меняется характер зависимости от $H_0$ и конц-ии к-ты. А. Ревзин

6Б478. **Применение газо-жидкостной распределительной хроматографии к проблемам химической кинетики кислотного метанолиза энольных ацетатов.** Kring E. V., Jenkins G. I., Bacchetta V. L. The application of gas — liquid partition chromatography to problems in chemical kinetics acid — catalyzed methanolysis of enol acetates. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 7, 947—949 (англ.).—Методом газо-жидкостной хроматографии исследована кинетика кислотного метанолиза винилацетата (I) и изопропенилацетата (II) в присутствии $H_2SO_4$ (0,245—0,980 *мэкв* $H^+$ на 1 *г* эфира) при 30—60°. Установлены ур-ния констант скоростей для I: $\ln k = 14{,}51431 + 0{,}85014 \ln[H^+] - 6334{,}929/T$ и для II: $\ln k = 16{,}33806 + 1{,}03410 \ln[H^+] - 6960{,}318/T$. А. Реканд

6Б479. **Кинетика разложения соляной кислотой продуктов присоединения этилена к солям Hg(2+).** Ichikawa Katsuhiko, Ouchi Hajime, Araki Shigemitsu. The kinetics of the decompositions of ethylene — mercuric salt addition compounds with hydrochloric acid. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 15, 3880—3883 (англ.).—Кинетика разложения HCl соединений $ROCH_2CH_2HgCl$ (I), где R — $CH_3CO$, $CH_3$, $C_2H_5$, *изо*-$C_3H_7$ и H, изучалась в 75%-ном этаноле при 0,3 и 25°. Р-ция следует 1-му порядку по конц-иям I, иона гидрония и $Cl^-$. Добавление NaCl не влияет на скорость р-ции, $HgCl_2$ снижает ее. В присутствии $HClO_4$ происходит замещение R в I на R р-рителя (т. е. на $C_2H_5$) без разложения. Авторы считают, что р-ция проходит через образование $\pi$-комплекса, разложение которого лимитирует скорость р-ции. Разница в скоростях разложения $CH_3CH(OR)CH_2HgJ$ (РЖХим, 1959, № 18, 64516) и I объясняется разным сродством Hg к Cl и J. А. Ревзин

6Б480. **Реакции окисления воздухом в жидкой фазе.** Mashio Fujio. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 5, 699—703 (японск.)

6Б481. **Влияние некоторых добавок на скорость окисления циклопентана.** Horscroft R. C. The effect of some additives on the oxidation rate of cyclopentane. «J. Chem. Soc.», 1960, July, 3102—3106 (англ.).—Изучено влияние добавок солей: KF, KJ, $MgSO_4$, LiCl, KBr, KCl, $K_2SO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, LiBr, LiJ, $MgCl_2$, CsCl и металлов Ag, Pt на скорость окисления циклопентана и выход перекисей при т-рах 250—400°. Опыты проводились либо путем покрытия поверхности пирексового реакционного сосуда солями, либо путем введения на дно сосуда нескольких грамм соли (LiBr или LiCl), либо путем введения проволоки (Ag и Pt). При 250° добавки солей уменьшают выход перекисей и снижают скорость р-ции. При 400° влияние добавок очень мало. Предполагается, что соли разрушают перекиси, являющиеся разветвляющимися агентами при низких т-рах. При ~400° перекиси не влияют на развитие цепей. С. Поляк

6Б482. **Кинетика гидролиза N-замещенных амидов. Сообщение I. Гидролиз N-метил и N,N′-диметилацетамида и ацетанилида. Сообщение II. Гидролиз фталимида и его N-фенилпроизводных.** Cinetica di idrolisi di amidi n-sostituite. Nota I. Mazzucato Ugo, Foffani Antonio, Cauzzo Giulio. N-metil-e N,N′-dimetil-acetamide, acetanilide. Nota II. Papoff Paolo, Mazzucato Ugo, Foffani Antonio, Piazza Giuseppe. Ftalimide e suoi N-arilderivati. «Ann. chimica», 1960, 50, № 3—4, 521—529; 530—542 (итал.).—

*I.* Путем потенциометрич. титрования исследована кинетика гидролиза N-метил-(I) и N,N′-диметилацетамида (II) при 55—90° в щел. и кислой средах, и в спиртовой (40% $C_2H_5OH$) щелочи. Энергии активации ($E$, *ккал/моль*) и энтропии активации (энтр. ед.) равны: для I при щел. гидролизе 16,4, —21,5, в кислой среде 20,5, —14,1; для II в щелочи 15,4, —23,7. Скорость р-ции значительно выше в щел. среде и замедляется от прибавления спирта. Полученные результаты рассмотрены с точки зрения теории Лайдлера и Ландскронера (РЖХим, 1957, № 1, 399). Требуемая теорией линейная зависимость между $k$(OH) и обратной величиной диэлектрич. константы среды удовлетворительно соблюдается для II и ацетанилида. Сопоставление данных для метил-, фенил- и незамещенного амидов показало, что введение метильной и фенильной групп замедляет скорость гидролиза и в кислой и в щел. средах. В кислой среде величины $k$ располагаются в ряд $k(N{-}H) > k(N{-}C_6H_5) > k(N{-}CH_3)$, а в щел. среде $k(N{-}H) > k(N{-}CH_3) > k(N{-}C_6H_5)$.

*II.* Полярографически и спектрофотометрически исследовано влияние природы р-рителя и т-ры на скорость гидролиза фталимида (III). При постоянном pH гидролиз протекает по 1-му порядку по III. Константа скорости ($k_1$) не является линейной функцией pH и в определенном интервале pH не зависит от $[OH^-]$ (изокинетич. область). $k_1$ является сложной величиной, в которую входят константы скорости гидролиза молекулы ($k_2'$) и аниона ($k_2''$) и константа диссоциации III ($K$). Для изокинетич. области, где $[H^+] \ll K$ и $k_2'' \ll k_2'$, константы скорости убывают с повышением конц-ии спирта (10—50%), величины $K$ изменяются от $1{,}6 \cdot 10^{-10}$ до $4{,}8 \cdot 10^{-11}$; убывают также и величины $k_2'$. Значения $E$ подают с возрастанием конц-ии спирта и лежат в пределах 7,1—9,2 *ккал/моль*. Скорость гидролиза зам. фталимидов выше, причем порядок констант скорости ($k(N{-}C_6H_5) > k(N{-}CH_3) > k(N{-}H)$) здесь обратный, чем у замещ. ацетамидов. Предполагается, что это связано с отсутствием менее реакционноспособных таутомерных форм у замещ. фталимидов. С возрастанием конц-ии спирта скорость гидролиза падает. Изменение ионной силы не сказывается на скорости гидролиза. По скорости гидролиза N-фенилфталимиды, замещенные в ядре в пара-положении на группы $CH_3O$, $C_2H_5O$ и $CH_3$, атомы хлора и брома, мало различаются друг от друга. Величины $E$ для всех этих соединений лежат в интервале 7,3—9,1 *ккал/моль*. В. Щек[illegible]

6Б483. **К вопросу о механизме изомеризации и дейтерообмена нафтенов в жидком HBr.** Шате[illegible]

штейн А. И., Жданова К. И., Басманова В. М. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 5, 1117—1120.—Реакция изомеризации метилциклопентана (I) в циклогексан (II) в жидком HBr при 25° катализируется $AlBr_3$ в $\simeq 6$ раз сильнее, чем $GaBr_3$. Скорость дейтерообмена с DBr циклопентана, равновесной смеси I и II и метилциклогексана пропорциональна конц-ии $AlBr_3$ и ускоряется при добавке соответственно циклопентилбромида или циклопентена, циклогексилбромида или циклогексена. Эти добавки усиливают также окраску р-ра и благоприятствуют выпадению масла. Скорость обмена в I на 2 порядка ниже скорости изомеризации. Авторы считают, что изученные р-ции могут проходить через образование карбониевых ионов или поляризацию связи C—Br. А. Ревзин

6Б484. **Кинетика *цис-транс*-изомеризации в растворителе, молекулы которого содержат тяжелые атомы.** McCoy E. F., Parfitt S. S. G., Ross I. G. Kinetics of a cis-trans isomerization in a heavy-atom solvent. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 8, 1079—1080 (англ.).—Изучалась кинетика р-ции термич. изомеризации диметилмалеата (I) в р-ре йодбензола (конц-ия I 10%) при 217—232° в отсутствие воздуха. При охлаждении до 0° продукт р-ции — диметилфумарат выпадает в осадок, степень превращения определялась по показателю р-ра. Р-ция 1-го порядка, предэкспонент $6 \cdot 10^6$ сек.$^{-1}$, энергия активации $28{,}5 \pm 3$ *ккал/моль*. Сравнение со скоростью р-ции изомеризации I в р-ре в анизоле (РЖХим, 1956, № 21, 67902) показывает, что присутствие тяжелого атома J в молекуле р-рителя не меняет константы скорости р-ции, как это следует из теории (Magee J. L. и др., «J. Amer. Chem. Soc.», 1941, 63, 677) согласно которой малое значение предэкспонента связано с триплетностью промежуточного в-ва при р-ции *цис-транс*-изомеризации. В. Скурат

6Б485. **Скорость реакции 1-алкенилизоцианатов с метанолом.** Sato Masao. The rates of reaction of 1-alkenyl isocyanates with methanol. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 15, 3893—3897 (англ.).—Кинетика р-ции 1-алкенилизоцианатов (I) с $CH_3OH$ (II) с образованием карбаматов (III) и катализ ее триэтиламином (IV) изучались в р-ре ди-*н*-бутилового эфира при 25°. Скорость р-ции следует ур-нию $dx/dt = k_1(a-x)\cdot(b-x)^2 + k_2x(a-x)(b-x) + k_3(\text{IV})(a-x)\cdot(b-x)$, где $a$ и $b$ — начальные конц-ии I и II, $x$ — конц-ия III. По величине $k_1$ разные изоцианаты располагаются в ряд: этил-(V) < α-гексилвинил-(VI) < изопропенил-(VII) < фенил-(VIII) < пропенил-(IX) < β-пропилвинил-(X) < винил-(XI). Отношение $k_2/k_1$ изменяется от 0,7 до 30. Величина $k_3$ изменяется в ряду β-фенилвинил- > XI ≈ VIII > IX ≈ X > VII > α-бутилвинил-(XII) > V. Сопряжение группы NCO с двойной связью или ароматич. кольцом увеличивает реакционную способность (PC) I. Малая PC VI и XII объясняется стерич. препятствиями. По-видимому, замещение в α-положении также влияет на PC группы NCO. А. Ревзин

6Б486. **Каталитическое галоидирование в концентрированных средах. IV. Хлорирование ароматических углеводородов, активированное хлорным оловом.** Le Page Jean, Jungers Joseph-Charles. L'halogénation catalytique en milieu concentré. IV. La chloration des hydrocarbures aromatiques activée par le chlorure d'étain. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 3, 525—533 (франц.).—Хлорирование ароматич. соединений, активированное хлорным оловом, протекает по 1-му порядку по хлору, углеводороду и катализатору и благодаря простоте кинетики является особенно пригодным для объяснения ассоциаций, образующихся в реакционной среде. Кинетич. анализ явления показывает, в согласии с результатами спектрофотометрич. опытов, что хлор в значительной мере ассоциирован с углеводородом, в то время как $SnCl_4$ практически целиком находится в свободном состоянии. Эти данные позволяют исследовать относительную реакционную способность углеводородов путем проведения р-ции при слабом разведении, либо в смеси двух углеводородов в той же среде, либо изолированно в чистом виде. Часть III см. РЖХим, 1960, № 10, 38000. Резюме авторов

6Б487. **Реакция окиси азота с триэтилфосфитом.** Kuhn Lester P., Doali J. Omar, Wellman Carl. The reaction of nitric oxide with triethyl phosphite. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 18, 4792—4794 (англ.).—Впервые описана жидкофазная р-ция NO с $(C_2H_5O)_3P$ с образованием $N_2O$ и $(C_2H_5O)_3PO$. Р-ция проводилась путем энергичного перемешивания р-ра $(C_2H_5O)_3P$ в атмосфере NO при 0°. Инфракрасным и масс-спектрометрич. анализом установлено, что при избытке $(C_2H_5O)_3P$ получается 99%-ная $N_2O$. Скорость р-ции определялась манометрически. Р-ция следует 1-му порядку по конц-ии обоих исходных в-в. От природы р-рителя скорость р-ции зависит слабо, причем корреляция между диэлектрич. постоянной р-рителя и скоростью р-ции отсутствует. Сделан вывод, что р-ция идет в две стадии через промежуточный продукт (ПП) редикального характера, возможно, $(C_2H_5O)_3P$—$-N{=}O$ или $(C_2H_5O)_3PON$. Сделана попытка доказать радикальный характер ПП путем инициирования полимеризации при проведении р-ции в стироле. Полимеризация не наблюдалась. Это объясняется тем, что ПП реагирует с NO быстрее, чем со стиролом. Описанная р-ция предлагается в качестве удобного метода получения очень чистой $N_2O$. И. Баркалов

6Б488. **Сравнительное исследование ионизации в пламенах ацетилена с кислородом и ацетилена с закисью азота.** Poncelet J., Berendsen R., Van Tiggelen A. Comparative study of ionization in acetylene-oxygen and acetylene-nitrous oxide flames. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 256—262. Discuss., 283—286 (англ.).—Для определения уд. сопротивления зоны р-ции пламени использован метод, предложенный авторами (РЖХим, 1959, № 9, 30539) и основанный на измерении сопротивления пламени, образованного на кольцевом зазоре между двумя изолированными концентрич. трубками толщиной 1 *мм*. Определяя уд. сопротивление по изменению силы тока с напряжением, авторы вычисляют конц-ию ионов в зоне р-ции ($n$). Эта величина используется для определения энергий активации р-ции продолжения цепи ($E_p$) и разветвления цепи ($E$) с помощью полуэмпирич. ур-ний: $\lg(nT/T_0) = K + \lg T + 2\lg V_0 + 0.43E_p/RT$ и $\lg n + \lg T - i\lg Y = K - 0{,}434(E - E_p)/RT$, где $V_0$ — скорость распространения пламени, $T$ — средняя т-ра в зоне р-ции, $Y$ — конц-ия реагирующей смеси, $i$ — брутто-порядок р-ции разветвления минус единица. Вычисленные таким способом значения $E$ равны для смеси $C_2H_2 - O_2 - N_2$ 39,6—49 *ккал/моль*, для смесей $C_2H_2 - N_2O - N_2$ 52—77 *ккал/моль*. А. Соколик

6Б489. **Исследование структуры пламени. IV. Сгорание предварительно перемешанных смесей окиси углерода.** Friedman R., Nugent R. G. Flame structure studies. IV. Pre-mixed carbon monoxide combustion. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 311—316. Discuss., 409—414 (англ.).—В связи с замедлением сгорания CO в пламенах углеводородов даже при наличии избытка $O_2$ исследовалась структура зоны р-ции плоских пламен бедных смесей $CO - O_2 - H_2(H_2O)$ при 30 *мм* рт. ст. По распределению т-ры, измеряемой Pt-Pt-Rh-термопарой, определялись скорости объемного тепловыделения, а по профилям конц-ий продуктов (по данным масс-спектрометрич. анализа) — локальные значения скорости р-ции. Скорости тепловыделения пропорциональны локальным конц-иям CO. Скорость горения пламен с $H_2$ превышает скорость пламен с $H_2O$ даже при более высокой т-ре последних, напр. 1732 и 1780° K соот-

ветственно. Для получения (исходя из ф-лы Зельдовича, Франк-Каменецкого и Семенова) величины константы скорости р-ции в пламени, близкой к непосредственно измеренной ($\sim$200 сек$^{-1}$), необходимо принять эффективную энергию активации $\sim$5 *ккал/моль*, либо предположить качеств. различие процессов в зоне интенсивного свечения, которой определяется распространение пламени, и в хвосте зоны р-ции. Часть III см. РЖХим, 1956, № 18, 57555. А. Соколик

6Б490. **Порядок реакции в пламенах водорода с бромом, определенный из зависимости тушащего диаметра от давления.** Potter A. E., Jr, Anagnostou E. Reaction order in the hydrogen-bromine flame from the pressure dependence of quenching diameter. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958. London, 1959, 347—351. Discuss., 409—414 (англ.).—Для сопоставления порядка брутто-реакции в пламени с порядком низкотемпературной р-ции $H_2 + Br_2$ исследовалась зависимость тушащего диаметра (ТД) — кольцевого зазора между концентрич. трубами, в котором угасает пламя,— от давления. Измерения проводились при 25—30° и давл. $>$ 1 *атм*. При распространении пламени в вертикальной трубе снизу вверх в смесях, бедных $Br_2$, ТД линейно растет с понижением давления, но для стехиометрич. и особенно богатой смеси зависимость ТД от давления нелинейна; начиная с некоторого минимума давления — предела распространения пламени, ТД возрастает с повышением давления. Эта особенность богатых смесей объясняется действием конвекции; при распространении пламени в горизонтальной трубе для всех смесей наблюдается линейная зависимость ТД от давления, из которой получен порядок р-ции, равный для смесей с 44,4% $Br_2$ 1,47, с 46,4% $Br_2$ 1,64 и близкий к порядку р-ции 1,5, вытекающему из цепной схемы процесса. А. Соколик

6Б491. **Исследование кинетики пламен циана.** Scheller K., McKnight W. E. A study of the kinetics of cyanogen flames. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 369—376. Discuss., 409—414 (англ.).—Низкая скорость горения ($v$) воздушных смесей $C_2N_2$ (10 *см/сек*) по сравнению с углеводородными пламенами (несмотря на более высокую т-ру для $C_2N_2$) приводит к выводу о двустадийности процесса сгорания $C_2N_2$ в пламени — до CO в основной зоне р-ции с последующим замедленным сгоранием CO в $CO_2$. Это подтверждается измерением (методом бомбы постоянного давления) степени расширения, которая возрастает с увеличением содержания $C_2N_2$ от 11 до 20%. При этом т-ра полного сгорания изменяется мало, а т-ра горения, вычисленная исходя из сгорания до CO, возрастает. В тех же пределах содержания $C_2N_2$ $v$ остается неизменной, но при замене $^1/_3$ $N_2$ на CO она возрастает и появляется резкий максимум $v$ для смеси, содержащей 13% $C_2N_2$. Эти наблюдения объясняются ускорением окисления CO, образующегося в 1-й стадии горения $C_2N_2$, добавкой CO к исходной смеси. А. Соколик

6Б492. **Измерение скорости горения методом бомбы постоянного давления.** Strauss W. A., Edse R. Burning velocity measurements by the constant-pressure bomb method. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 377—385. Discuss., 409—414 (англ.).—Скорость горения ($v$) газовых смесей исследовалась методом бомбы постоянного давления при давлениях ($p$) до 90 *атм*. В смесях CO — $O_2$ при высоких $p$ в конечной фазе горения фотографич. развертка следа пламени становится волнообразной. Для этих смесей $v$ уменьшается с ростом $p$ в начальной фазе и увеличивается с ростом $p$ в конечной фазе. В энергично горящих смесях $CH_4$ и $H_2$ с $O_2$ или с NO $v$ увеличивается с повышением $p$, в медленно горящих воздушных смесях CO и $CH_4$ понижается с ростом $p$. В метано-воздушных смесях при высоких $p$ наблюдаются два максимума $v$ — вблизи стехиометрич. смеси и в сильно обогащенных смесях. Максим. $v$ в бомбе постоянного давления на 50—75% выше $v$, измеренных в пламени горелки. А. Соколик

6Б493. **Вертикальный трубчатый реактор-прибор для исследования пламенных процессов.** Williams K. G., Johnson J. E., Carhart H. W. The vertical tube reactor — a tool for study of flame processes. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 392—398. Discuss., 407—409 (англ.).—См. РЖХим, 1959, № 17, 60685. О. Г.

6Б494. **Некоторые факторы, определяющие задержку воспламенения газового топлива.** Miller R. E. Some factors governing the ignition delay of a gaseous fuel. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 417—424. Discuss., 488—494 (англ.).—Самовоспламенение при смешении нагретых потоков горючего газа, состоящего в основном из пропана и воздуха, исследовалось при атмосферном давлении и т-ре воздуха $\sim$900°. В опытах независимо изменялись: конц-ия $O_2$, путем добавки к воздуху $O_2$, так называемый кислородный индекс $a$, соотношение горючее : $O_2$ и объемная конц-ия специально добавляемого к потоку водяного пара $c$. С учетом изменения т-ры смеси при изменении конц-ии горючего отмечается независимость задержки от соотношения горючее : $O_2$. Измерения, проведенные при различных т-рах и различных значениях $a$ и $c$, описываются ф-лой $(\tau a/8{,}5\ \ c + 1) = 4{,}88 \cdot 10^{-13} \exp(32400/T)$. А. Соколик

6Б495. **Тепловая теория периодов индукции и задержки воспламенения.** Gray P., Harper M. J. The thermal theory of induction periods and ignition delays. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 425—430. Discuss., 488—494 (англ.).—Исследуется степень точности приближенного решения ур-ния теплового взрыва методом Франк-Каменецкого с заменой экспоненциального члена скорости р-ции двумя членами разложения в ряд и методом авторов — с заменой экспоненциального члена квадратичным выражением относительно безразмерной т-ры $\theta = (T - T_0) \cdot E/RT_0^2$. Применение этих двух методов приближенного решения к нестационарной задаче определения периода индукции теплового взрыва приводит к близким результатам в пределах $0 < \theta < 2$, но значительно отличным от результатов, полученных при решении ур-ния методом Тодеса. А. Соколик

6Б496. **Задержка воспламенения пропана в воздухе при 725—800° в изотермических условиях.** Chang C. J., Thompson A. L., Winship R. D. Ignition delay of propane in air between 725—880° C under isothermal conditions. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 431—435. Discuss., 488—494 (англ.).—Исследовалось воспламенение при впрыске пропана в турбулизированный поток нагретого воздуха с добавками $N_2$ и $O_2$, изменяющими конц-ию $O_2$ в атмосфере. Задержка воспламенения (ЗВ) определялась по расстоянию от места впрыска горючего до места возникновения фронта пламени и по величине массовой скорости потока. Величина ЗВ не изменяется с изменением числа Re от 2000 до 14 000 как в результате установки турбулизирующих решеток, так и при увеличении диаметра трубы от 25 до 54 *мм*. Вплоть до обратного проскока пламени ЗВ не изменяется с составом до конц-ии горючего $< ^1/_2$ от стехиометрической и слабо сокращается при дальнейшем повышении конц-ии. Изменение ЗВ с т-рой и конц-ией $O_2$ в атмосфере описывается ф-лой $\gamma = (\mathrm{const}/[O_2]^n) \exp(E/RT)$, где $n = 0{,}74$ и $E$ изменяется от 4[illegible] *ккал/моль* для $[O_2]$ = = 30 вес.% до 50 *ккал* для $[O_2]$ = 12,5 вес.%. А. Соколик

6Б497. **Явления зажигания водородо-воздушных смесей.** Rose H. E., Priede T. Ignition phenomena in hydrogen-air mixtures. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 436—445. Discuss., 488—494 (англ.).—Исследовалось влияние конфигурации и материала электродов и характеристики элек

трич. цепи на миним. энергию зажигания (МЭЗ) смесей $H_2$ — воздух от конденсаторного разряда. Основные опыты, проведенные с 50%-ной смесью, показывают уменьшение МЭЗ с уменьшением размера полусферич. электродов. Изменение формы электродов, с заменой полусферич. электродов плоскими, не влияет на МЭЗ, когда искровой промежуток превышает тушащий, но влияет на самую величину тушащего промежутка. Для ряда электродов — Pt, Al, Ag, Cd — МЭЗ изменяется параллельно изменению т-ры кипения материала и минимальна для Cd. По мере увеличения сопротивления, вводимого в электрич. цепь конденсатора, возрастает энергия, запасаемая в конденсаторе, но уменьшается МЭЗ, выделяемая в разряде. Полученные результаты объясняются на основе тепловой теории искрового зажигания. А. Соколик

6Б498. **Воспламенение топливно-воздушных смесей горячими газами и его связь со взрывами рудничного газа.** Wolfhard H. G., Vanpée M. Ignition of fuel — air mixtures by hot gases and its relationship to firedamp explosions. «7th Sympos. Combust., Lonodon — Oxford 1958». London, 1959, 446—453. Discuss., 488—494 (англ.).—Для выяснения возможного влияния различных факторов на воспламенение рудничного газа от струи горячих газов, образующейся при взрыве детонаторов, исследовалось воспламенение ряда газообразных горючих при впуске в них струи горячего воздуха. При данной массовой скорости воздушной струи т-ра воздуха ($T$), необходимая для воспламенения, возрастает в ряду: $H_2$ 670, $C_2H_2$ 755, CO 765, $C_2H_4$ 875, $C_2H_6$ 945, $CH_4$ 1190°. В опытах с $C_2H_4$ наблюдалась независимость $T$ от массовой скорости воздуха, равной 20—150 *см³/сек.* При воспламенении смесей горючих газов не соблюдается линейная зависимость $T$ от содержания компонентов, Особенно велико отклонение от линейности для смесей $H_2$ — $CH_4$. Величина $T$ мало изменяется с изменением отношения $O_2 : (O_2 + N_2)$, за исключением $CH_4$, для которого $T$ линейно снижается с увеличением содержания $O_2$. Наличие $H_2$ значительно облегчает воспламенение $CH_4$. При воспламенении бедной метано-воздушной смеси от струи горючего воздуха $T = 1400°$, а при добавке к ней 10% $H_2$ $T = 900°$. Увеличение конц-ии $CH_4$ до стехиометрической тормозит воспламенение. А. Соколик

6Б499. **Попытка измерения гомогенной температуры воспламенения.** Sage J. A., Weinberg F. J. An attempt at measuring homogeneous ignition temperatures. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 464—469. Discuss., 488—494 (англ.).— Т-ра, при которой возникающее воспламенение охватывает весь объем реагирующего газа, так называемая «гомогенная т-ра воспламенения», определяется экстраполяцией к нулю значений дополнительной энергии, необходимой для достижения т-ры воспламенения газа, предварительно нагретого до более низкой т-ры. Опыты проводились в потоке этилено-воздушной смеси, проходящей через кварцевую трубу, состоящую из двух частей — предварительного подогрева и догрева до воспламенения. Конечные т-ры на ~150° превышают принятые т-ры самовоспламенения, а в пределе приближаются к т-рам пламени. А. Соколик

6Б500. **О некоторых выводах тепловой теории воспламенения в быстром потоке.** Khitrin L. N. (Хитрин Л. Н.). On some consequences of the thermal theory of ignition in a fast flow. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 470—474. Discuss., 488—494 (англ.).—Рассматриваются критич. условия воспламенения горючей смеси, обтекающей нагретые тела различной формы, в условиях неоднородной теплоотдачи по всей поверхности нагретого тела. Задача решается для воспламенения от плоской бесконечно тонкой пластины, бесконечного цилиндра и эллипсоида в условиях ламинарного и турбулентного режима течения. А. Соколик

6Б501. **Пределы воспламенения.** Dixon-Lewis G., Isles G. L. Limits of inflammability. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 475—483. Discuss., 488—494 (англ.).—В связи с проблемой существования фундаментальных, зависящих только от физ.-хим. свойств смеси пределов воспламенения последние исследовались для этилено-воздушных смесей в горелке плоского пламени, в которой при фиксированной т-ре матрицы можно было регулировать т-ру стабилизирующей пластины (СП). При т-ре СП > 870° она утрачивает тушащее действие, а с повышением ее т-ры до 905° пламя устанавливается в непосредственной близости от СП в смеси с 1,43% $C_2H_4$ при адиабатич. т-ре пламени 954° и скорости горения ~1,5 *см/сек.* Это значительно ниже наблюдавшихся ранее пределов воспламенения для таких смесей. Опыты приводят к выводу о зависимости пределов воспламенения от условий опыта, т. е. об отсутствии фундаментальных пределов. А. Соколик

6Б502. **Температуры пламен в предельных смесях.** Zabetakis M. G., Lambiris S., Scott G. S. Flame temperatures of limit mixtures. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 484—487. Discuss., 488—494 (англ.).—Определяя экспериментально в вертикальной трубе диам. 5 *см* нижний предел распространения пламени для воздушных смесей парафиновых углеводородов при различных давлениях, начальных т-рах, а также при замене $N_2$ другими инертными разбавителями, авторы вычисляли соответствующую данному пределу адиабатич. т-ру пламени (ТП). Она практически не изменяется с мол. весом углеводорода (от гексана до декана) и остается постоянной при подогреве смеси от 27 до 200°. Для воздушных смесей $CH_4$, $C_2H_6$, $C_3H_8$ и $C_4H_{10}$ нижний предел понижается с повышением давления, соответственно понижается и ТП. Напр., для $CH_4$ с повышением давления до 130 *атм* ТП падает от 1390 до 980°. Еще резче снижается ТП для верхнего предела, < 400°. Наблюдается зависимость ТП от теплоемкости и теплопроводности инертного разбавителя. А. Соколик

6Б503. **Гашение пламени проволочными сетками.** Palmer K. N. The quenching of flame by wire gauzes. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958», London, 1959, 497—503. Discuss., 570—572 (англ.).—Экспериментально определяется связь между скоростью пламени и гасящим размером ячеек сетки. Установка представляла собой вертикальную трубу с одним открытым концом, разделенную сеткой или набором сеток на две секции. Скорость пламени вблизи сетки определялась фоторазверткой. Исследовались смеси городского газа, пропана и этилена с воздухом и при добавках $O_2$. Между скоростью пламени при гашении и размером ячеек существует степенная зависимость, слабо меняющаяся от направления распространения пламени и материала сетки. Приравнивая кол-во тепла, отводимое от пламени в сетку, к известному значению теплоотдачи от плоского пламени на пределе распространения, автор удовлетворительно предвычисляет скорости пламени, при которых происходит гашение. В. Басевич

6Б504. **Гашение взрывных волн в газовых смесях с помощью мелкодисперсных порошков.** Laffitte P., Bouchet R. Suppression of explosion waves in gaseous mixtures by means of fine powders. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 504—508. Discuss., 570—572 (англ.).—Исследуется гасящее действие мелкодисперсных порошков (10—20 μ) в условиях нормального горения, предетонационного ускорения пламени и детонации. Опыты проводились на горизонтальных и вертикальных трубках диам. 1,2—3 *см.* По фоторазвертке пламени определялись скорость и характер процесса. Исследовались кислородные и азотно-кислородные смеси водорода, углеводородов и эфира. Определяющей оказалась уд. поверхность порошков: с ее увеличением возрастает их

гасящее действие. Лучший гасящий эффект дают в условиях дефлаграции $KHCO_3$, детонации $SiO_2$. Наибольшая конц-ия порошков требуется для гашения богатых смесей. В. Басевич

6Б505. **Горение газа, впрыскиваемого в гиперзвуковой пограничный слой.** Sutton G. W. Combustion of a gas injected into a hypersonic boundary layer. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 539—545. Discuss., 570—572 (англ.).—Теоретически исследуется горение в условиях гиперзвукового потока газа, поступающего в пограничный слой через пористую стенку для внутреннего охлаждения стенок ракеты. Совместно решаются ур-ния гидродинамики пограничного слоя и ур-ния скорости мономолекулярной р-ции в предположениях, обычных для задачи диффузионного горения. Возможны два случая: 1) реакционная зона стабилизируется в пограничном слое и 2) срыв пламени с поверхности. Решение позволяет оценить влияние энергии активации и других хим. характеристик на охлаждение и требуемую скорость продавливания газа. Горючий газ для получения того же эффекта охлаждения должен прокачиваться с бóльшей скоростью, чем негорючий газ. В. Б.

6Б506. **Образование диспергированного углерода при термическом разложении углеводородов.** Tesner P. A. (Теснер П. А.). Formation of dispersed carbon by thermal decomposition of hydrocarbons. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 546—553. Discuss., 570—572 (англ.).—Процесс сажеобразования при термич. разложении углеводородов (метан, бензол, циклогексан) рассматривается с точки зрения его физ. механизма: образования ядер конденсации и их роста. Исследование проводилось с помощью электронного микроскопа и весового метода. При объемном сажеобразовании для зарождения ядер требуется перегрев на 150—200° по сравнению с т-рой, при которой начинается сажеобразование на поверхности. Этот процесс ускоряется при увеличении скорости потока и уменьшении диаметра трубки. Образующиеся ядра катализируют разложение углеводорода и служат центрами конденсации. Скорость роста частиц пропорциональна скорости потока, т-ре и обратно пропорциональна конц-ии водорода, образующегося на поверхности и препятствующего диффузии углеводорода. Оценено влияние твердой поверхности. Скорость отложения углерода уменьшается в ряду сажа, платина и окись алюминия. В. Басевич

6Б507. **Образование и газификация углерода в атмосфере продуктов горения.** Held E. F. M. van der. Formation and gasification of carbon in an atmosphere of combustion products. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 554—558. Discuss., 570—572 (англ.).—Пользуясь константами равновесия р-ций $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$, $C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$ и значением давления пара углерода, автор дает методику расчета равновесной конц-ии углерода в газовой фазе для различных составов продуктов горения. Из сопоставления результатов расчета с известными эксперим. данными сделан вывод о сверхравновесной конц-ии свободного углерода в продуктах сгорания. Это может иметь место, если углерод образуется вблизи первичной зоны горения или непосредственно за ней. Наблюдаемая в некоторых случаях прозрачность продуктов после первичной зоны и последующее свечение сажи объясняются или как следствие процесса конденсации свободного углерода, или как следствие проскока части непрореагировавшего углеводорода и его последующего крекирования. В. Басевич

6Б508. **Образование углерода в очень богатых углеводородо-воздушных пламенах. I. Изучение химического состава, температуры, ионизации и материала частичек.** Singer J. M., Grumer J. Carbon formation in very rich hydrocarbon-air flames I. Studies of chemical content, temperature, ionization and particulate matter. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 559—569. Discuss., 570—572 (англ.).—Проведен ряд измерений в связи с проблемой сажеобразования в богатых пламенах смесей $C_3H_8$ и $C_2H_4$ с воздухом. Используются гомог. смеси на бунзеновской и плоской горелках и диффузионные пламена. Продукты горения в разных точках пламени анализировались на $O_2$, $CO_2$, $CO$, $H_2$, углеводороды, перекиси и альдегиды. Состав продуктов р-ции отличается от равновесного: имеет место недостаток $H_2$ и $CO$. В диффузионных пламенах отношение $CO_2/CO$ больше, чем в пламенах гомог. смесей. Измерены т-ра пламени и степень ионизации. Максимум ионизации соответствует светящейся зоне. Фотографии частиц сажи с помощью электронного микроскопа показывают, что они имеют нитевидную и сферич. структуру в пламени $C_3H_8$ и сферическую в пламени $C_2H_4$. Диаметр нитей и сфер 83—5000 Å, длина нитей 1,52—100 μ. В. Басевич

6Б509. **Турбулентность пламени.** Prudnikov A. G. (Прудников А. Г.). Flame turbulence. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 575—582. Discuss., 633—635 (англ.).— См. РЖХим, 1960, № 17, 68664.

6Б510. **Расчет скорости пламени в турбулентном потоке.** Shetinkov E. S. (Щетинков Е. С.). Calculation of flame velocity in turbulent stream. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 583—589. Discuss., 633—635 (англ.).—См. РЖХим, 1960, № 17, 68662.

6Б511. **Влияние давления на скорость распространения пламени в турбулентном потоке.** Goldenberg S. A., Pelevin V. S. (Гольденберг С. А., Пелевин В. С.). Influence of pressure on rate of flame propagation in turbulent flow. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 590—594. Discuss., 633—635 (англ.).—Исследовалось влияние давления $P$ в пределах 100—760 *мм* рт. ст. на скорость распространения турбулентного пламени ($u_T$) в однородной бензино-воздушной смеси. Для скорости ламинарных пламен получена зависимость $u \sim P^{-0,25}$. В условиях трубной турбулентности при постоянном числе Re, т. е. при постоянной массовой скорости газа, получена зависимость $u_\zeta \sim P^{-0,25}$, идентичная зависимости для ламинарных пламен. В условиях постоянной скорости течения (1960 *см/сек*) $u_T \sim P^{0,45}$. А. С.

6Б512. **Теория скорости расширения турбулентного пламени предварительно перемешанных газов в условиях камеры.** Spalding D. B. Theory of rate of spread of confined turbulent pre-mixed flames. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 595—603. Discuss., 633—635 (англ.).—Расширение конуса турбулентного пламени в предварительно перемешанных газах до соприкосновения со стенками камеры рассматривается как процесс расширения свободной струи горячих газов, увлекающей окружающую холодную газовую смесь. Основанием для применения свойств свободной струи является образование при сгорании в камере профиля скоростей с острым максимумом по оси камеры. При этом принимается, что скорость сгорания определяется только скоростью захвата свежего газа струей пламенных газов. Рассчитанное исходя из этой схемы изменение ширины конуса пламени по длине камеры совпадает с наблюдаемым, за исключением начальной стадии. Автор объясняет это равенством скоростей холодного и горячего газов и отсутствием захвата холодного газа в начальной стадии горения. А. Соколик

6Б513. **Рост и уменьшение поверхности пламени в турбулентном потоке.** Karlovitz B. The growth and burn-out of flame surface in a turbulent stream. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 604—608. Discuss., 633—635 (англ.).—На основе общей концепции поверхностно-ламинарной модели выводят-

ся ф-лы для расчета скорости турбулентного сгорания и объемной скорости тепловыделения в камере, исходя из изменения во времени поверхности сгорания на единицу объема камеры. А. Соколик

6Б514. **Исследование влияния давления на параметры турбулентности и турбулентного горения.** Khramtsov V. A. (Храмцов В. А.) Investigation of pressure effect on the parameters of turbulence and on turbulent burning. «7th Sympos. Combust., London—Oxford 1958». London, 1959, 609—614. Discuss., 633—635 (англ.).— В турбулентном пламени горелки в пропано-воздушной смеси, стабилизированном за турбулизирующими решетками, определялись скорость турбулентного горения по внутренней поверхности турбулентного конуса и ширина зоны турбулентного пламени по расстоянию вдоль оси пламени, на котором т-ра возрастает от начальной до максимальной. В тех же условиях в холодном потоке с помощью оптико-диффузионного метода (реф. 6Б509) определялась дисперсия турбулентного переноса ($U'$), а по ней — относительная интенсивность турбулентности $\varepsilon = U'/W$, коэф. турбулентной диффузии $D$ и лагранжев масштаб турбулентности $l$. При постоянной скорости потока $W = 40$ *м/сек* в пределах субатмосферных давлений $\varepsilon$ и $D$ возрастают с давлением $\sim p^{0,34}$, а $l$ не изменяется с давлением. При той же величине $W$ скорость турбулентного горения $u_т$ растет с давлением $\sim p^{0,4}$, а при сохранении $U' = \text{const}$ (соответствующим подбором турбулизирующих решеток) $\sim p^{0,12}$. Ширина зоны турбулентного пламени ($\delta_т$) увеличивается с уменьшением давления и тем сильней, чем ниже т-ра смеси, так что при 27° $\delta_т \sim p^{-0,4}$, а при 300° $\delta_т \sim p^{-0,1}$. Влияние т-ры на $u_т$ описывается ф-лой $u_т \sim T^{0,25}$, а на ширину зоны ф-лой $u_т \sim T^{-n}$, где $n = 1,8$ для 0,1 *атм* и 0,9 для 0,6 *атм*. А. С.

6Б515. **Распространение турбулентного пламени через крупномасштабные искривления ламинарного пламени.** Richmond J. K., Grumer J., Burgess D. S. Turbulent flame propagation by largescale wrinkling of a laminar flame front. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 615—620. Discuss., 633—635 (англ.).—Анализ структуры турбулентного пламени бунзеновской горелки проводится на основе поверхностно ламинарной модели. Главные особенности турбулентного пламени: колебания интенсивности свечения всегда расположены выше уровня интенсивности свечения ламинарного пламени; интенсивность свечения растет с удалением от края горелки, при неизменной скорости горения, вычисленной по наклону поверхности пламени Отмечается определяющая роль масштаба турбулентности в величине скорости турбулентности горения. А. Соколик

6Б516. **Стабильность по срыву турбулентного пламени. Эффект добавки вспомогательного газа в зону раздела.** Fetting F., Choudhury A. P. R., Wilhelm R. H. Turbulent flame blow-off stability. Effect of auxiliary gas addition into separation zone. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 621—632. Discuss., 633—635 (англ.).—См. РЖХим, 1959, № 20, 70780.

6Б517. **Моделирование горения при низком давлении посредством впрыска воды.** Lefebvre A. H., Halls G. A. Simulation of low combustion pressures by water injection. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 654—658. Discuss., 725—737 (англ.).—Экспериментально исследуется предложенный ранее метод (РЖХим, 1959, № 4, 11104) моделирования протекания различных процессов горения в условиях низких давлений: стабилизация, зажигание и др. Сущность метода состоит во впрыске воды или пара в поток нагретого воздуха до места ввода топлива или вместе с топливом и определении того понижения давления, которое приводит к такому же уменьшению скорости р-ции, которое получается при впрыске воды за счет понижения конц-ии реагирующих компонентов и снижения т-ры. Приводится теоретич. соотношение между кол-вом впрыскиваемой воды и эквивалентным ему снижением давления, полученное из кинетич. зависимости, снятой в условиях гомог. реактора. Процессы перемешивания и распыления этим методом моделироваться не могут. В. Б.

6Б518. **Неакустическая теория колебаний в закрытых камерах горения со струйным горением жидкого топлива.** Thring M. W. A non-acoustic theory of oscillations in pressure-jet oil-fired «combustion chambers. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 659—663. Discuss., 737—742 (англ.).— Развивается теория колебаний в промышленных закрытых печах. Колебания могут быть следствием: 1) инерции столба воздуха во впускной системе и влияния скорости потока на среднюю т-ру в камере горения и 2) воздействия небольших колебаний в камере горения на скорость поступления воздуха. Соответствующие исходные ур-ния записываются в виде: $T - \overline{T} = k_1 (\dot{m}_a - \overline{m}_a)$ и $dT/dt = k_2 (\dot{m}_a - \overline{m}_a)$, где $T$ и $\overline{T}$ — мгновенная и средняя т-ра в камере горения, $t$ — время, $\dot{m}_a$ и $\overline{m}_a$ — мгновенная и средняя скорость подачи воздуха, $k_i$ — коэф., при определенных значениях которого, как это следует из решения системы гидродинамич. ур-ний, наступают колебания. Получены ф-лы, связывающие $k_i$ и период колебаний с геометрич. размерами печи и режимом-работы. Проведены числовые расчеты. В. Басевич

6Б519. **Способность к детонации и химическая кинетика. Предвычисление пределов детонации для водорода.** Belles F. E. Detonability and chemical kinetics: prediction of limits of detonability of hydrogen. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1598». London, 1959, 745—751. Discuss., 876—878 (англ.).—Возможность распространения детонации в смесях $H_2$ определяется как возможность цепного воспламенения в условиях давления $P$ и т-ры ($T$) ударной волны. Совместное решение ур-ний для предела цепного воспламенения (скорость р-ции разветвления цепи равна половине скорости р-ции обрыва) с переменными $P$ и $T$ и для $P$ и $T$ в функции числа Маха (М) дает ур-ние для числа М в зависимости от начальных условий $P_0$, $T_0$, $\gamma = c_p/c_v$ и эмпирич. величины $f_x$, определяющей эффективную конц-ию молекул, участвующих в р-ции обрыва цепи. Решение этого ур-ния дает для данных значений $P_0$, $T_0$, $\gamma$ и $f_x$ крит. число М, при котором, по условию, возможно распространение детонации в смесях $H_2$. Возможность перехода от дефлаграционного горения к детонации определяется следующим условием: повышение энтальпии $\Delta h_s$ в ударной волне с крит. числом М не должно превышать теплоту сгорания смеси $\Delta h_c$. С увеличением конц-ии $H_2$ величина $\Delta h_s$ растет, а $\Delta h_c$ проходит через максимум у стехиометрич. смеси. Пересечение этих двух кривых дает два предела по составу смеси, при которых возможно возникновение детонации. Вычисленные таким способом пределы детонации, а также их зависимость от $P$ и $T$ сопоставляются с известными данными для смесей $H_2$ с $O_2$ и с воздухом. А. Соколик

6Б520. **Пределы детонации и детонационный спин в смесях водорода с кислородом.** Gordon W. E., Mooradian A. J., Harper S. A. Limit and spin effects in hydrogenoxygen detonations. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 752—759. Discuss., 876—878 (англ.).—Приводятся диаграммы пределов детонации для смесей $H_2$ с воздухом, $O_2$, $O_2 + Ar$ или He

в координатах: начальное давление — % $H_2$ или % $O_2$. Детонация в смесях $H_2$ с воздухом на нижнем пределе сильно затруднена при небольших добавках $H_2O$, что объясняется удлинением периода индукции воспламенения в ударной волне. При сопоставлении пределов воспламенения и детонации для смесей $H_2$ — воздух отмечается, что на верхнем пределе воспламенения (93,9% $H_2$) теплота сгорания в 3 раза больше, чем на нижнем (4% $H_2$). Это объясняется затруднением воспламенения вследствие повышенной теплопроводности $H_2$. На верхнем и нижнем пределах детонации (93,5 и 15% $H_2$) теплоты сгорания приблизительно равны, что указывает на независимость пределов детонации от явлений переноса. Значительно бо́льшая степень взрывобезопасности смесей с избытком $H_2$ связана с затруднением возникновения детонации и обычного воспламенения в этих смесях. По колебаниям давления, регистрируемым при спиновой детонации, вычислены отношения шага спина к диаметру трубы, которые сопоставлены с величинами, вычисленными по теории Фея. Несовпадение отмечается только для стехиометрической и разбавленных He смесей.
А. Соколик

**6Б521. К вопросу о детонационном спине.** Predvoditelev A. S. (Предводителев А. С.). Concerning spin detonation. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 760—765. Discuss., 876—878 (англ.).—Излагается гидродинамич. анализ явления детонационного спина, основанный на представлениях о совместном существовании ударной волны и винтового движения газа.
А. С.

**6Б522. Исследование стабилизированных детонационных волн.** Nicholls J. A., Dabora E. K., Gealer R. L. Studies in connection with stabilized gaseous detonation waves. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 766—772. Discuss., 876—878 (англ.).—Исследование стабилизированной детонационной волны производилось в смеси $H_2$ — воздух, для которой скорость детонации соответствует наименьшему значению числа Маха (M). Поток нагретого до 1100° воздуха смешивался с потоком холодного $H_2$ в осе-симметричном конфузорно-диффузорном сопле с максим. диам. 9 *мм*, в котором образуется сверхзвуковое течение и ударная волна, воспламеняющая газ. Однородная смесь образуется вблизи диска Маха с конц-ией $H_2$, в 2—3 раза превышающей среднюю, вычисленную по расходу $H_2$ и воздуха. Воспламенение возникает на небольшом расстоянии от диска Маха, соответствующем периоду индукции 25 μсек. при давл. 1,5 *атм* и $M = 4{,}7$. При повышении т-ры смеси в результате частичного сгорания на выходе из сопла период индукции сокращается до неизмеримо малой величины.
А. Соколик

**6Б523. Об автомодельных процессах в химически активных средах.** Predvoditelev A. S. (Предводителев А. С.). On automodelling processes in chemically active media. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 773—778. Discuss., 876—878 (англ.).—Излагается математич. метод описания физ. явлений, связанных с процессами, которые выражаются не зависящими от времени функциями. Приводится применение метода к явлениям испарения и горения капель.
А. Соколик

**6Б524. Теоретическое исследование вибрационного распространения фронта пламени в закрытых сосудах.** Predvoditelev A. S. (Предводителев А. С.). Theoretical examination of vibratory movement of the flame front in closed vessels. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 779—782. Discuss., 876—878 (англ.).—Возникновение искривленной поверхности фронта пламени, наблюдаемой при вибрационном распространении пламени в трубах, объясняется взаимодействием фронта пламени с полем скоростей, создаваемым акустич. волной, с направлением потока у стенок трубы по движению пламени, а у оси трубы — против движения. Приводится ф-ла для расчета частоты вибраций в случае возникновения волн конечной амплитуды при интенсивном горении в закрытых трубах.
А. Соколик

**6Б525. Скорости детонации в смеси паров жидкого топлива с кислородом при 100° и атмосферном давлении.** Fraser R. P. Detonation velocities in liquid fuel vapours with air or oxygen at 100° C and atmospheric pressure. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958. London, 1959, 783—788. Discuss., 876—878 (англ.).—В трубе, окруженной паровой рубашкой (100°), методом непрерывной фотографич. развертки измерялись скорости детонационной волны. В кислородных смесях октана миним. скорость детонации у предела 1660 *м/сек* соответствует смеси с 1,55% октана, максим. скорость 2540 *м/сек* — смеси с 17,5% октана. В кислородных смесях бензола миним. скорость у предела детонации с 2% бензола 1570 *м/сек*, максимальная — у смеси с 21,3% бензола. Применяя для воспламенения детонационную волну бутано-кислородной смеси, автор измерил скорости детонации в воздушных смесях при конц-иях 1,45 и 2,85% октана, 5,1—9,8% этилового спирта и 1,6 и 5,55% бензола. При 4,1—5,25% бензола детонация не возникала. Отмечается выпадение свободного углерода при детонации даже бедных смесей углеводородов.
А. Соколик

**6Б526. Обобщенная кривая адиабаты Гюгоньо.** Troshin Ya. K. The generalized hugoniot adiabatic curve. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 789—798. Discuss., 878—880 (англ.).—Различные виды дефлаграционного горения — ламинарного и турбулентного пламен, рассматриваются в соответствии с различными участками кривой адиабаты Гюгоньо. Объясняя турбулентным ускорением горения рождение ударной волны в предетонационном периоде, автор рассматривает последний как распространение нестационарного двойного разрыва, соответствующего точкам обобщенной адиабаты Гюгоньо. На ее основе описываются различные виды дефлаграционного горения, в том числе распространение пламен от открытого или закрытого конца трубы, с критич. или докрит. скоростями истечения продуктов сгорания. А. С.

**6Б527. О переходе от дефлаграции к детонации.** Brinkley S. R., Jr, Lewis B. On the transition from deflagration to detonation. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 807—811. Discuss, 878—880 (англ.).—Рассматриваются два вида ускорения дефлаграционного горения: 1) для быстрогорящих смесей через ускорение ламинарного пламени в результате повышения т-ры и давления и 2) для всех смесей турбулентным ускорением горения на основе поверхностно-ламинарной модели. При сильном развитии поверхности горения, когда интервалы между ее элементами сравнимы с шириной зоны подогрева ламинарного пламени, турбулентное горение приближается к условиям постоянного объема с возникновением волн сжатия конечной амплитуды. Предетонационное ускорение пламени объясняется в начальной фазе ускорением ламинарного горения вследствие повышения т-ры и давления свежего газа, в основной фазе — как непосредственной турбулизацией пламени, так и взаимодействием между пламенем и отраженными волнами сжатия.
А. Соколик

**6Б528. О развитии газовой детонации. Анализ волновых явлений.** Oppenheim A. K., Stern R. A. On the development of gaseous detonation. Analysis of wave phenomena. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 837—850. Discuss., 878—880 (англ.).—Используя шлирен-регистрацию распространения волн сжатия и пламени в предетонационном периоде в смеси $C_3H_8 — O_2 — N_2$, авторы анализируют изменения термодинамич. состояния газа и его движения по мере ускорения пламени. Для расчета исполь-

зуются зависимости повышения давления (или функции от скорости пламени) от приращения относительной скорости частиц. В итоге получается график, представляющий изменение массы газа, проходящего через фронт пламени по мере его ускорения. По изменению скорости сгорания, давления и т-ры газа они определили 1-й порядок р-ции и энергию активации (30—66 *ккал/моль*) для предетонационного периода. А. С.

6Б529. **Формирование детонационной волны в процессе сгорания газа в трубе.** S a l a m a n d r a G. D., B a z h e n o v a T. V., N a b o k o I. M. (С а л а м а н д р а Г. Д., Б а ж е н о в а Т. В., Н а б о к о И. М.). Formation of detonazion wave during combustion of gas in combution tube. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 851—855. Discuss., 878—880 (англ.).—Предетонационное ускорение пламени и распространение сопровождающих его ударных волн исследовались в трубе в смеси $2H_2 + O_2$ при искровом зажигании методом шлирен-фотографии с использованием импульсной лампы с длительностью вспышки $< 0,5$ μсек. В начальной стадии возникает ячеистая структура, а затем наблюдается сильное искривление всей поверхности пламени. Прогрессирующее возрастание скорости горения приписывается подогреву свежего газа, а также увеличению скорости его течения под действием ударных волн. Непосредственно перед возникновением детонации фронт пламени становится плоским и распространяется как часть общего с ударной волной комплекса. А. С.

6Б530. **Формирование и структура газовых детонационных волн.** M a r t i n F. J., W h i t e D. R. The formation and structure of gaseous detonation waves. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 856—865. Discuss., 878—880 (англ.).—Излагаются результаты исследования структуры фронта пламени и распространения волн сжатия в процессе предетонационного ускорения пламени в ацетилено-кислородной смеси (РЖХим, 1959, № 16, 56427). Вторая часть статьи посвящена исследованию детонации в смесях $H_2 + O_2$ по регистрации изменения плотности методом интерференционных диаграмм. При давл. 150 *мм* рт. ст. и ниже фронт детонации имеет иррегулярную структуру. Наличие завитков интерференционных полос авторы связывают со спиновой структурой детонации.
А. Соколик

6Б531. **Воспламенение газа за ударной волной.** B a z h e n o v a T. V., S o l o u k h i n R. I. (Б а ж е н о в а Т. В., С о л о у х и н Р. И.). Gas ignition behind the shock wave. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 866—875. Discuss., 878—880 (англ.).—В ударной трубе исследовалось воспламенение смесей $CH_4$ и $H_2$ с $O_2$ при заполнении камеры высокого давления $H_2$. Возникновение воспламенения регистрировалось шлирен-методом непрерывной развертки и искровой фотографии, а также по осциллограммам давления, с помощью пьезодатчика. Фронт пламени, возникающий в ударной волне после периода индукции, распространяется с дозвуковой скоростью относительно частиц газа. Создаваемые в результате воспламенения ударные волны приводят к дальнейшему ускорению пламени, которое завершается детонацией. Приводятся также фотографич. регистрации детонационного воспламенения в месте сужения камеры низкого давления ударной трубы. А. Соколик

6Б532. **Непрерывный анализ потока пламенных газов.** H o l d e r n e s s F. H., M a c f a r l a n e J. J. The continuous flow instrumental analysis of flame gases. «7th Sympos. Combust., London— Oxford 1958». London, 1959, 923—928. Discuss., 958—959 (англ.).—Описывается аппаратура для непрерывного газового анализа продуктов горения. Основные продукты ($CO$ и $CO_2$) анализируются методом ИК-спектроскопии. В. Басевич

6Б533. **Применение газового анализа для доводки камер сгорания.** T o o n e B., A r k l e s s F. The application of gas analysis to combustion chamber development. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 929—937. Discuss., 958—959 (англ.).—Подробно описывается методика газового анализа для определения полноты сгорания топлива в камере газотурбинного двигателя. $CO$ и $CO_2$ определяются по ИК-спектрам, $H_2$ — по теплопроводности, $O_2$ — по измерениям магнитной восприимчивости. Приводятся методы калибровки аппаратуры, оценки ошибок и некоторые результаты измерений. В. Басевич

6Б534. **Применение фазово-дискриминационного метода для исследования спектра радикала OH в ацетилено-кислородном пламени.** D i c k e y F. P., H o f f m a n n J. M. Application of phase-discrimination method of detection to the study of the spectrum of the oh radical in an oxyacetylene flame. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958». London, 1959, 938—941. Discuss., 958—959 (англ.).—Применение метода (РЖХим, 1957, № 10, 34842) позволяет наблюдать ИК-спектр радикала OH без наложения на него спектра испускания водяного пара. Сопоставлены спектры OH ацетилено-кислородного пламени в области длин волн 11—21 μ, полученные обычным путем и указанным методом, в том числе при сильном разрешении. Описана необходимая аппаратура, в частности приспособления для прерывания потока газа. В. Басевич

6Б535. **Измерения флуктуирующей температуры пламени.** K u n u g i M a s a n a g a, J i n n o H i r o s h i. Measurements of fluctuating flame temperature. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958. London», 1959, 942—948. Discuss., 958—959 (англ.).—С помощью термопары Pt — Pt — Rh диам. 0,06 *мм*, без покрытия, с электронной компенсацией измерялись флуктуации т-ры в диффузионном пламени городского газа при Re 8000. На различных расстояниях от оси флуктуации т-р достигают сотен градусов и увеличиваются с высотой. Получены спектральные характеристики флуктуаций (от 2 до 1000 *гц*). Флуктуации т-р объясняются процессом турбулентного смещения. Приведены шлирен-регистрации пламени. В. Басевич

6Б536. **Исследование распада ацетилена методом ударной трубы.** H o o k e r W. J. Shock tube studies of acetylene decomposition. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958. London», 1959, 949—952. Discuss., 958—959 (англ.).Методика ударной трубы используется для определения эффективной энергии активации $E$ и порядка р-ции $n$ распада ацетилена в смесях 2—5% $C_2H_2$ с 98—95% Ar. Давление и т-ра подсчитываются по скорости ударной волны (УВ), измеряемой спец. проволочным датчиком. Одновременно получается осциллографич. регистрация свечения ацетилена за УВ в ИК-области спектра на частоте $\nu = 3287$ $см^{-1}$ и интегрального свечения и поглощения видимого света, обязанного частицам углерода. Полагая, что скорость изменения поглощения света после прохода УВ пропорциональна конц-ии свободного углерода, авторы связывают эту величину с кинетич. ур-нием скорости р-ции. Получено $E = 26$ и 33 *ккал/моль* для $n = 1$ и 2 соответственно. Определенное по задержке воспламенения значение $E = 10$, 13 и 16 *ккал/моль* для $n = 1$, 1,5 и 2. В. Басевич

6Б537. **Горение струи *н*-гептана в продуктах распада концентрированной перекиси водорода.** L e w i s J. D., M e r r i n g t o n A. C. Combustion of *n*-heptane spray in the decomposition products of concentrated hydorgen peroxide. «7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958. London», 1959, 953—957. Discuss., 958—959 (англ.).—Описывается специально сконструированный ракетный двигатель диам. 76,2 *мм*, позволяющий производить газовый анализ в разных точках камеры горения, а также фотографирование струи топлива и пламени. Топливо — *н*-гептан, окислитель — продукты каталитич. разложения 85—87%-ной $H_2O_2$. Рабочее давление 17 *атм*. В. Басевич

**6Б538. Влияние давления на верхний предел воспламенения кислородных смесей парафиновых углеводородов и олефинов с числом атомов $C_1 - C_4$.** Németh András. A nyomás hatása 1—4 szénatomszámú paraffin és olefin szénhidrogének oxigénnel alkotott elegyének felső éghetőségi határára. «Magyar kém. folyóirat», 1960, **66**, № 1, 25—30 (венг.; рез. нем.).—Величина верхнего предела воспламенения $CH_4$, $C_2H_6$, $C_3H_8$, $C_4H_{10}$, $C_2H_4$, $C_3H_6$ и $C_4H_8$ увеличивается с ростом давления. Эта зависимость описывается эмпирич. степенной функцией, причем величина показателя степени зависит от строения и числа атомов С в молекуле углеводорода.
По резюме автора

**6Б539. Изучение термического разложения формиатов и оксалатов металлов.** Dorémieux Jean-Louis, Boullé André. Étude de la décomposition thermique de formiates et d'oxalates métalliques. C. r. Acad. sci., 1960, **250**, № 19, 3184—3186 (франц.).—В продолжение более ранней работы (РЖХим, 1959, № 22, 78124) изучалось влияние состава окружающего газа (воздуха, $N_2$, $O_2$, $CO_2$) на термич. разложение оксалатов и формиатов Fe, Co, Ni, Mn, Cu и Zn. Найдено, что термич. разложение оксалатов и формиатов Fe, Co и Mn ускоряется в присутствии $O_2$. Резюме авторов

**6Б540. Окисление циркония и его сплавов.** Porte H. A., Schnizlein J. G., Vogel R. C., Fischer D. F. Oxidation of zirconium and zirconium alloys. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 6, 506—515 (англ.).—Найдено, что окисление чистого Zr при 400—900° и давлениях $O_2$ 50—800 *мм* рт. ст. следует куб. временному закону. При 700° и давл. 200 *мм* рт. ст. исследовано окисление ряда бинарных сплавов Zr, содержащих 1, 2 и 4 ат.% легирующего элемента. Из 20 легирующих элементов только Cu, Ni, Be и Hf заметно повышают жаростойкость Zr. Окисление всех сплавов подчиняется степенному временному закону, причем показатель степени $n$ для разных сплавов и на разных этапах окисления изменяется от ~1 до ~3. Сплавы Zr с 1% Pt, Mo, C и Si, с 1—2% W и U, 1, 2 и 4% Cu, Ni, Be, Hf, Cr, Co и Fe окисляются подобно чистому Zr. Для сплавов с 1 и 2% Ta и 4% V $n = 2{,}6-3{,}2$. Окисление сплавов с 1% V, 1 и 2% Ti, 1 и 4% Nb, 1, 2 и 4% Sn, Pb и Al, 2 и 4% Pt и Mo, 4% U и Si в первый период происходит по куб. закону, затем окалина внезапно теряет защитные свойства и далее окисление следует линейному закону. Для сплавов с 2% Si, V и Nb, 2 и 4% C, 4% Ta и Nb вначале $n = 1{,}7-2{,}5$, а затем $n = 1$. Потери окисной пленкой защитных свойств на определенном этапе окисления наблюдали у сплавов, у которых ионный радус легирующего элемента отличается на $\geqslant 15\%$ от ионного радиуса $Zr^{4+}$. Рентгенографич. и электронографич. анализы окисных пленок на сплавах показали, что до утраты защитных свойств окисные пленки состоят в большинстве случаев из $ZrO_2$ (куб.), а после этого — из $ZrO_2$ (монокл.).
Ю. Козманов

**6Б541. Кинетика окисления вольфрама при 500—1300°.** Gulbransen E. A., Andrew K. F. Kinetics of the oxidation of pure tungsten from 500° to 1300° C. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 7, 619—628 (англ.).—При 500—1300°, давлении $O_2$ 0,00132—0,1 *атм* и продолжительности окисления до 6 час. исследована кинетика окисления W высокой чистоты. При 500—600° окисление W подчиняется параболич. закону (т. е. скорость окисления определяется скоростью диффузионных процессов), а в окалине рентгенографически обнаружена только $WO_3$. При более высоких т-рах основная масса окалины состоит из $WO_3$, а слой, прилегающий к металлу,— из $W_4O_{11}$. При 650—950° окисление W подчиняется параболич. временному закону до тех пор, пока пленка окисла не достигнет некоторой предельной величины и не начнется ее растрескивание; на этом этапе наблюдается резкое увеличение скорости окисления. При 1000—1300° окалина имеет заметную летучесть и скорость окисления W зависит от скорости испарения окисла с поверхности и от скорости доставки молекул $O_2$ к поверхности окисной пленки. Способ приготовления поверхности мало влияет на скорость окисления W. Ю. Козманов

**6Б542. Окисление тантала при 400—530°.** Cathcart J. V., Bakish R., Norton D. R. Oxidation properties of tantalum between 400° and 530° C. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 8, 668—670 (англ.).—Исследование кинетики окисления Ta манометрич. методом показало, что при 400—530° и давлении $O_2$, равном **1** *атм*, в начальном периоде окисления (равном ~2 час. при 530° и 10 час. при 475°) образуется защитная окисная пленка; затем скорость окисления возрастает и постепенно окисление начинает следовать линейному закону. На основании сохранения характера рельефа поверхности Ta при окислении сделано предположение, что в изученных условиях при окислении Ta преимущественное значение имеет диффузия кислорода. Электронномикроскопич. исследования показали, что потеря защитных свойств окалины связана с образованием в окисной пленке микротрещин. Растрескивание окалины обусловлено внутренними напряжениями, возникающими на границе металл — окалина вследствие значительной величины объемных изменений (2,5 раза) при образовании $Ta_2O_5$, из которой состоит пленка. Ю. Козманов

**6Б543. Об окислении карбида титана.** Nikolaiski E. Über die Oxydation von Titancarbid. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1960, **24**, № 5-6, 404—417 (нем.).—Показано, что в струе $O_2$ при 600—950° окисление пленки TiC, нанесенной на поверхность пластинки из $Al_2O_3$, подчиняется параболич. временному закону. Лимитирующей стадией процесса, по-видимому, является диффузия ионов кислорода через слой окисла. Величина параболич. константы скорости экспоненциально зависит от т-ры; рассчитана **энергия активации р-ции** (46,1 *ккал/моль*). Рентгенографич. методом в окисной пленке образующейся на TiC, обнаружена только $TiO_2$. С помощью масс-спектрографа установлено некоторое повышение содержания CO в газообразных продуктах р-ции при т-рах > 900°. Ю. Козманов

**6Б544. Проблема изотермичности при исследовании кинетики окисления металлов.** Czerski Lucjan, Mrowec Stanisław, Werber Teodor. Zagadnienie izotermiczności w badaniach kinetyki utleniania metali. «Arch. hutn.», 1960, **5**, № 1, 105—115 (польск.; рез. русск., англ.).—Найдено, что при сульфидировании в жидкой сере образцов Cu и Ag, нагретых до т-ры реакционной среды, на начальной стадии процесса происходит их перегрев, вызванный экзотермич. характером р-ции. Измерения показали, что т-ра образцов Ag ($3 \times 4 \times 0{,}4$ *см*) повышается в течение первых 2 сек. р-ции с 444 до 490°, а т-ра образцов Cu — до 550°. Эти данные хорошо согласуются с соответствующими теоретич. расчетами. Ю. Козманов

**6Б545. Изучение механизма окисления меди жидкой серой при помощи изотопа $S^{35}$.** Покровский И. И., Павлюченко М. М. «Докл. АН СССР», 1960, **134**, № 2, 391—393.—Путем установления локализации изотопа $S^{35}$ в слое окалины методами авторадиографии и послойного радиометрич. анализа изучен механизм взаимодействия металлич. Cu с расплавленной серой, меченной радиоизотопом $S^{35}$. Авторы указывают, что образование сульфидной окалины на Cu осуществляется за счет диффузии обоих реагентов. В. Болдырев

**6Б546. Внутреннее окисление серебра и его сплавов. II. Внутреннее окисление сплавов серебра с неблагородными металлами, не образующими с серебром твердых растворов.** Spengler H. Die innere Oxydation von Silber und Silberlegierungen. II. Innere Oxydation von Silberlegierungen mit Unedelmetallen, die mit Silber keine Mischkristalle bilden. «Metall», 1960, **14**, № 7, 685—686 (нем.).—Изучено внутреннее окисление

(ВО) бинарных сплавов Ag с Cr и Ti. При окислении сплава Ag + 0,27% Cr в атмосфере $O_2$ при 600, 700 и 800° образуется зона ВО, ширина которой в течение первого часа растет по параболич. временному закону, а позднее — по линейному. В таких же условиях исследовано ВО сплава Ag + 0,71% Ti. Найдено, что ВО сплава Ag — Ti подчиняется тем же законам, что и окисление сплава Ag — Cr. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 9, 34080. Ю. Козманов

**6Б547. Исследование механизма сульфирования сплавов серебра с цинком с применением радиоактивного изотопа серы $S^{35}$.** Mikulski J., Mrowec S., Werber T. Untersuchungen des Mechanismus der Schwefelung von Ag-Zn-Legierungen unter Werwendung des radioaktiven Isotopes $^{35}S$. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. math., astron. et phys.», 1960, **8**, № 3, 179—182 (нем.; рез. русск.).—Исследования сульфирования сплавов Ag — Zn проведены при помощи изотопа $S^{35}$ по описанному ранее методу (РЖХим, 1960, № 16. 64640). Изучены сплавы Ag — Zn, содержащие 6,4; 11,0; 16,0; и 23,5 ат.% Zn. Полученные результаты показывают, что для всех исследованных сплавов во время процесса сульфирования в жидкой сере происходит диффузия серы, направленная к металлич. сердечнику. Сделан вывод, что внутренний слой сернистой окалины на сплавах Ag — Zn образуется за счет серы, продиффундировавшей внутрь через наружный слой окалины. Из резюме авторов

**6Б548. О механизме сульфирования сплавов меди с золотом.** Mikulski J., Mrowec S., Stroński I., Werber T. Über den Mechanismus der Schwefelung von Cu-Au-Legierungen. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. math., astron. et phys.», 1960, **8**, № 3, 183—186 (нем.; рез. русск.).—С помощью $S^{35}$ исследовано сульфирование сплава Cu — Au (14% Au) в кипящей сере. Полученные результаты показывают, что происходит диффузия серы через наружный слой окалины. В. Штерн

**6Б549. Исследование процесса окисления селенидов цинка и кадмия кислородом.** Корнеева И. В., Новоселова А. В. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 10, 2265—2268.—Изучен процесс окисления CdSe в интервале т-р 650—800°. Показано, что окисление происходит с образованием $CdSeO_3$ по ур-нию CdSe + + $^3/_2O_2$ = $CdSeO_3$ с последующим термич. разложением образовавшегося соединения $CdSeO_3 \rightarrow CdO + SeO_2$. Конечным продуктом окисления (в зависимости от т-ры опыта) является либо чистая CdO, либо смесь CdO + $CdSeO_3$. Такой механизм окисления CdSe хорошо согласуется с имеющимися литературными данными по окислению сульфида кадмия (Чижиков Д. Н. и др. «Изв. АН СССР. Отд. техн. н.», 1950, **12**, 1815). Изучено окисление селенида цинка при 520—710°. Установлено, что окисление селенида цинка идет до ZnO без образования каких-либо промежуточных продуктов. Резюме авторов

**6Б550. Реакции титана и циркония с $O_2$, воздухом, $N_2$ и $CO_2$.** Someno Mayumi. «Синку, J. Vacuum Soc. Japan.», 1960, **3**, № 2, 55—62 (японск.; рез. англ.).—При помощи вакуумных весов измерены скорости взаимодействия чистых Ti и Zr с $O_2$, воздухом, $N_2$ и $CO_2$. Продукты р-ции изучали рентгенографически. Показано, что скорости р-ции подчиняются параболич. закону. Рассчитаны энергии активации (в *кал/моль*) для систем: Zr — $O_2$ 34 200, Zr — воздух 42 200, Zr — $N_2$ 35 000, Zr — $CO_2$ 65 000, Ti — $O_2$ 39 600, Ti — $N_2$ 35 000, Ti — $CO_2$ 49 000. Резюме автора

**6Б551. Взаимодействие окислов карбидообразующих металлов с твердым углеродом.** Павлов Ю. А. «Сб. Моск. ин-т стали», 1960, 39, 16—22.—С использованием радиоактивного $C^{14}$ изучена кинетика и определены т-ры начала восстановления окислов ряда карбидообразующих металлов твердым С. Полученные т-ры начала восстановления ($T_н$) для $V_2O_5$, $MoO_3$, $Fe_2O_3$, $Nb_2O_5$, $WO_3$ и $TiO_2$ соответственно: ~438, ~475, ~485, ~675, ~782, ~935° С. Для окислов V, Mo, W, Ti, Cr, Zr, Th выведена линейная зависимость между $T_н$ и т-рой плавления ($T_п$): $T_н = (0{,}46\, T_п + 250)$ (°*K*). Рассчитаны энергии активации для $V_2O_5$, $MoO_3$, $Fe_2O_3$ и $WO_3$, равные (в *ккал/моль*) соответственно 2,0; 14,0; 12,0 и 18,0. И. Магидсон

**6Б552. К исследованию катализаторов, полученных разложением смешанных солей. II. Катализаторы, полученные разложением оксалатов меди и щелочноземельных металлов. III. Получение смешанных оксалатов никеля — магния.** Zapletal V., Růžička V., Bauer J., Soukup J. Beiträge zum Studium der durch Zersetzung von Mischsalzen hergestellten Katalysatoren. II. Durch Zersetzung von Kupfer- und Erdalkalioxalaten dargestellte Katalysatoren. III. Bemerkung zur Darstellung von Nickelmagnesiumoxalat. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 2, 349—353; 354—357 (нем.; рез. русск.).—*II.* Установлено, что при осаждении смешанных оксалатов Cu — Ca, Cu — Sr и Cu — Ba не происходит образования смешанных солей и что поэтому катализаторы, полученные из этих солей, быстро теряют свою активность.

*III.* Установлено, что при осаждении смешанных оксалатов никеля — магния образуется изоморфный ряд смешанных кристаллов. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 15, 60622. Резюме авторов

**6Б553. Приготовление сорбентов и катализаторов. III. Термическое разложение смешанных оксалатов никеля — магния.** Ponec V., Daneš V. Über die Bildung von Sorbenten und Katalysatoren. III. Thermische Zersetzung von Nickel-Magnesium-Mischoxalaten. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 3, 820—828 (нем.; рез. русск.).—Гравиметрически при помощи кварцевой спирали при 265—400° исследовано термич. разложение смешанных оксалатов Ni — Mg с различным отношением ионов Mg : Ni. Образцы, содержащие 25 мол.% оксалата Mg, разлагаются так же, как чистый оксалат Ni; образцы с более высоким содержанием оксалата Mg разлагаются, как чистый оксалат Mg. Влияние $O_2$ и газообразных продуктов разложения на ход разложения изменяется с возрастанием кол-ва ионов Mg в образце. Авторы считают, что механизмы разложения чистых оксалатов Mg и Ni различны. При содержании в смешанном оксалате Ni — Mg 25% оксалата Mg, по-видимому, происходит изменение механизма разложения. Сообщение II см. РЖХим, 4Б486. Karel Setínek

**6Б554. Зависимость между размером гранул катализатора и областью протекания реакции.** Жоров Ю. М., Панченков Г. М. «Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ», 1960, № 7, 65—69.—Найдена связь между т-рой, при которой начинается переход в диффузионную область, и размерами гранул катализатора. Опыты, проведенные с крупнозернистым и измельченным катализаторами, подтверждают возможность расчетов по найденной зависимости. Резюме авторов

**6Б555. Изотопный обмен кислорода на окислительных катализаторах.** Марголис Л. Я., Киселев В. А. «Докл. АН СССР», 1960, **130**, № 5, 1071—1073.—Масс-спектрометрическим анализом изотопного состава кислорода, обогащенного $O^{18}$, установлено, что константа скорости (*K*) изотопного кислородного обмена, определяемая из ур-ния $1 - F = -kt$ (где $F$ — относительный обмен, а $t$ — время), уменьшается с ростом содержания добавки AgCl в металлич. Ag. Введение AgJ в металлич. Ag почти не изменяет *k*, но резко повышает константу скорости гомолитич. обмена $O_2^{18} + O_2^{16} \rightleftarrows 2O^{16}O^{18}$. Обнаруженное действие добавок AgCl и AgJ на скорость обмена авторы связывают с изменением заряжения поверхности Ag. Скорость изотопного кислородного обмена на CuO почти не из-

меняется при введении $Cr_2O_3$ в CuO, понижается в 3 раза при введении в CuO 2% $Bi_2O_3$, возрастает в 3 раза при введении 2% $Li_2O$ и резко тормозится в присутствии на поверхности CuO иона $SO_4^{2-}$. Скорость обмена на CuO и на CuO с добавками $Bi_2O_3$ и $Cr_2O_3$ описывается ур-нием Рогинского — Зельдовича $dF/dt = a \exp(-\alpha F)$ ($a$, $\alpha$ — константы), скорость обмена на CuO с добавкой $Li_2O$ следует билогарифмич. закону. Найденные для CuO отклонения ур-ния скорости обмена от кинетич. ур-ния р-ции 1-го порядка обусловлены, по мнению авторов, неоднородностью поверхности CuO. М. Сахаров

6Б556. **Диффузия и гетерогенная реакция. III. Рекомбинация атомов на каталитических поверхностях.** Motz Hans, Wise Henry Diffusion and heterogeneous reaction. III. Atom recombination at a catalytic boundary. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 6, 1893—1894 (англ.).—Уточнены выведенные ранее (сообщение II, РЖХим, 1959, № 16, 56446) граничные условия при рекомбинации атомов на каталитич. поверхности (при коэф. рекомбинации $\gamma = 0{,}2$ поправка достигает 10%). Приведено ур-ние диффузии атомов в присутствии каталитич. поверхности. А. Ш.

6Б557. **Окисление аммиака на неплатиновом катализаторе.** Темкин М. И., Морозов Н. М., Пыжев В. М., Апельбаум Л. О., Лукьянова Л. И., Демидкин В. А. «Пробл. физ. химии». Вып. 2. М., Госхимиздат, 1959, 14—26.—Окисление $NH_3$ на $CO_3O_4$-катализаторе без промоторов протекает во внешнедиффузионной области. Приводится ур-ние скорости р-ции, позволяющее рассчитать необходимую толщину слоя катализатора и выбрать режим работы контактных аппаратов. Рассмотрен тепловой режим процесса. Катализатор $Co_3O_4$ более чувствителен к ядам, особенно к соединениям серы, чем Pt. Разобраны различные методы очистки аммиачно-воздушной смеси в промышленных условиях. Степень контактирования на $Co_3O_4$ при работе с чистой аммиачно-воздушной смесью близка к 97%. А. Крылова

6Б558. **Каталитическое окисление пропилена и акролеина на медном контакте.** Белоусов В. М., Гороховатский Я. Б., Рубаник М. Я., Гершингорина А. В. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 5, 1125—1128.—Изучено каталитич. окисление $C_3H_6$ и акролеина на Cu-катализаторах, нанесенных на карборунд, в проточной установке при 300—380° и временах контакта 0,4—4,0 сек. Авторы приходят к выводу, что при 300—320° при окислении $C_3H_6$ параллельно образуются $C_3H_4O$ и $CO_2$, а при 380° р-ция протекает по параллельно-последовательному механизму. О. Исаев

6Б559. **Механизм каталитического синтеза $SO_3$ на окислах металлов.** Krause A. Mechanismus der Schwefeltrioxyd-Synthese an Metalloxyd-Katalysatoren. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 6, 273—276 (нем.; рез. русск.).—$V_2O_5$ и $Fe_2O_3$ являются хорошими катализаторами синтеза $SO_3$. Меньшая эффективность $Fe_2O_3$ объясняется тем, что т-ра термич. разложения сульфата железа, образующегося во время р-ции, выше т-ры разложения соответствующего соединения V. Предложен механизм р-ции. Р. А.

6Б560. **Продукты каталитического окисления сероводорода на активированном угле.** Swinarski Antoni, Siedlewski Janusz, Bukowski Czesław. O produktach reakcji katalitycznego utleniania siarkowodoru na węglu aktywowanym. «Chem. stosow.», 1960, 4, № 2, 231—241 (польск.; рез. русск., англ., франц.).—Динамическим методом исследовано каталитич. окисление $H_2S$ кислородом воздуха на активированном угле. Изучен состав продуктов р-ции. Установлена зависимость между составом продуктов р-ции и мол. отношением $H_2S : O_2$ в газах до начала р-ции. Резюме авторов

6Б561. **Рений и его соединения как катализаторы гидрогенизации. III. Рениевый ангидрид.** Broadbent H. Smith, Campbell Graham C., Bartley William J., Johnson John H. Rhenium and its compounds as hydrogenation catalysts. III. Rhenium heptoxide. «J. Organ. Chem.», 1959, 24, № 12, 1847—1854 (англ.).—Активность образцов рениевой черни, полученной восстановлением $Re_2O_7$, по отношению к гидрированию органич. к-т в спирты при 150—250° и давл. ~200 *атм* превосходит активность всех других известных катализаторов этой р-ции. Изученный катализатор необычайно активен и при гидрировании амидов, но уступает Pt и Ni при гидрировании других классов органич. соединений. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 4, 12702. В. Фролов

6Б562. **Механизм конверсии метанола водяным паром.** Krause A. Der Mechanismus der Methanol-Wasserdampfkonversion. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 5, 255—256 (нем.; рез. русск.).—По мнению автора, конверсия $CH_3OH$ паром $H_2O$ протекает в присутствии катализатора $Mg(OH)_2/Cu$ по схеме: $CH_3OH + Cu \rightarrow HCOH + Cu^{2+}2H^-$; $2HCOH + H_2O \rightarrow CH_3OH + HCOOH$; $Cu^{2+}2H^- \rightarrow Cu + H_2$; $HCOOH + Cu \rightarrow CO_2 + Cu^{2+}2H^-$; $Cu^{2+}2H^- \rightarrow Cu + H_2$ и т. д. Эта схема указывает на цепной характер реакции. А. Ш.

6Б563. **Стабильность и распад карбонилов кобальта. II. Устойчивость карбонилов кобальта при прямом синтезе спирта.** Markó László, Budavári Ottó. Kobaltkarbonilok stabilitása és bomlása. II. Kobaltkarbonilok stabilitási viszonyai a közvetlen alkoholszintézis reakc iókörülményei között. «Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl.», 1960, 13, № 2, 153—161 (венг.).—В присутствии $Co_2(CO)_8$ при давл. 300 *атм* изучен прямой синтез спирта из узкой фракции термич. крекинг-бензина (90—128°). Лимитирующей стадией является восстановление альдегида в спирт; найдено, что скорость этой стадии максимальна при 210°. Изучена зависимость конц-ии Co ($\alpha$) в продуктах р-ции от т-ры. Показано, что при т-рах $\leqslant$ 206—208° $\alpha$ постоянная, а при дальнейшем повышении т-ры $\alpha$ падает; авторы объясняют это тем, что при т-рах $\geqslant$ 210° начинается разложение $Co_2(CO)_8$ на металлич. Co и CO. Для достижения максим. каталитич. действия достаточна конц-ия Co $\alpha = 0{,}14\%$ в в-вах, вступающих в р-цию. Повышение $\alpha$ не ускоряет р-цию и сопровождается выделением металлич. Co. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 16, 64651. И. Криштофори

6Б564. **Хлорирование *н*-гексана над смешанными катализаторами и сплавами солей металлов.** Некрасова В. А., Стародуб Н. П. «Азәрб. кимја ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 2, 93—98.—Изучено каталитич. хлорирование *н*-гексана в присутствии смешанных катализаторов и сплавов хлористых солей металлов. Установлено, что хим. природа смешанных катализаторов оказывает существенное влияние на выходы различных изомеров дихлоргексана. Резюме авторов

6Б565. **Сорбция и диффузия простейших парафинов на алюмосиликатном катализаторе крекинга.** Barrer R. M., Gabor T. Sorption and diffusion of simple paraffins in silica-alumina cracking catalyst. «Proc. Roy. Soc.», 1960, A256, № 1285, 267—290 (англ.).—Изучена диффузия при 0—180° и сорбция при т-рах от 0° до —183° $CH_4$, $C_2H_6$ и $C_3H_8$ на алюмосиликатных катализаторах крекинга (Ка). Определены уд. поверхности, поровая структура Ка и влияние микрошероховатости и слепых пор на поверхностную диффузию. Найдено, что величина коэф. поверхностной диффузии по реальной поверхности ($D_р$) на 1 порядок меньше коэф. поверхностной диффузии по идеально гладкой поверхности ($D_и$) того же Ка, причем энергия активации для $D_и$ меньше, чем для $D_р$. Отношение поверхностной диффузии к объемной возрастает с увеличением мол. веса газов и уменьшается (в области Генри) с ростом т-ры. Г. Л.

6Б566. **О корреляции между активностью и некоторыми физическими свойствами катализатора платформинга.** N i c o l e s c u I. V., P o p e s c u Al., F o r d e a C., P a p i a A., B a l l y I. Sur la corrélation entre l'activité du catalyseur de plateformage et certaines propriétés physiques. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1960, **57**, № 5, 409—415 (франц.).—Активные и дезактивированные катализаторы платформинга (Ка) изучались рентгенографич. методом; определены электропроводность и энергия активации электропроводности. Показано, что уменьшение активности Ка при нагревании связано с уменьшением степени дисперсности Pt, а также с некоторым смещением атомов Pt в кристаллич. решетке Pt (среднеквадратичное смещение ~0,45 Å). Уд. электропроводность активного Ка в воздухе и в $H_2$ при 429—500° выше, чем дезактивированного Ка. Энергия активации электропроводности у активного Ка меньше, чем у дезактивированного Ка.

Из резюме авторов

6Б567. **Исследование окислительного расщепления синтетической гуминовой кислоты в присутствии аморфной кремневой кислоты и кварца.** S c h e f f e r F., K r o l l W. Untersuchungen über den oxydativen Abbau einer synthetischen Huminsäure in Gegenwart von amorpher Kieselsäure und Quarz. «Kolloid-Z.», 1960, **172**, № 1, 55—63 (нем.).—Показано, что в присутствии аморфной кремневой к-ты и кварца скорость расщепления гуминовых к-т в окислительной среде ($H_2O_2$) повышается. Такое расщепление можно осуществить и с помощью кислорода воздуха, но скорость расщепления при этом значительно меньше. Р. А.

6Б568. **Взаимодействие фенолов с минералами. Окисление пирогаллола и других *о*-дифенолов на силикагеле.** S i e g e l S. M. Phenol-mineral interactions: the oxidation of pyrogallol and other *o*-diphenols on silica gel. «Experientia», 1960, **16**, № 8, 358—359 (англ.; рез. нем.).—Изучено каталитич. окисление (КО) пирогаллола, катехина, галловой к-ты и диоксифенилаланина на поверхности силикагеля (I), а также зависимость каталитич. активности (КА) I от структуры и заряда поверхности. КО на I наблюдалось как в водных, так и в спирто-водн. р-рах и в хлороформе. Установлено, что β-кварц КА не обладает. Нагревание I до 500° приводит к уничтожению КА **I**, а введение ионов $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ и $Al^{3+}$ — к ее заметному снижению. В отличие от *о*-дифенолов фенол, гидрохинон, резорцин, кофейная к-та и хлорпроизводные фенолов не окисляются на I и, присутствуя в р-ре, препятствуют КО *о*-дифенолов. Аналогичным свойством обладает метиленовый голубой, сильно адсорбирующийся на поверхности I. На основе полученных данных обсужден механизм КО, включающий образование комплексов *о*-дифенилов с $Si^{4+}$. Отмечена роль комплексообразования при взаимодействии фенолов с минералами в процессах образования гуминовых в-в в почве.

А. Русанов

6Б569. **Исследование химизма окисления сульфидов тяжелых цветных металлов.** М а р г у л и с Е. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Казахск. политехн. ин-т, Алма-Ата, 1960

---

См. также раздел *Производство катализаторов и сорбентов и рефераты:* Реакционная способность и строение 6Б116, 6Ж10. Кинетика и механизмы р-ций 6Б102, 6Б109, 6Б138, 6Б570, 6Б572, 6Б575, 6Б579, 6Б603, 6Б628, 6Б652, 6Б659, 6Б690, 6В12, 6В56, 6В58, 6Ж12—6Ж38, 6И120—122, 6К291, 6Н244, 6Д28, 6Р79, 6Р82, 6Р108. Горение и взрывы 6М224, 6М240, 6М247, 6М249, 6М250. Гетерогенный катализ органич. 6Ж32, 6Ж33. Топохимия 6И120, 6И121, 6И126. Произ-во и свойства катализаторов 6М186, 6М192, 6М283, 6М286, 6М315, 6Л35, 6Л38. Каталитич. процессы 6М191, 6М194, 6М199, 6М225, 6М245, 6М275—2М282, 6Л10, 6Л29. Приборы и методы 6К13, 6К14. Адсорбция 6Б682—6Б684

## РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

6Б570. **Относительные сечения тушения при реакции атомов $Hg(6^3P_1)$ с изотопными молекулами $N_2O$.** H o f f m a n M o r t o n Z., B e r n s t e i n R i c h a r d B. Relatice quenching cross sections in the reaction of $Hg(6^3P_1)$ atoms with isotopic $N_2O$ molecules. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 2, 526—529 (англ.).—Сенсибилизированный ртутью фотолиз смесей $N^{14}N^{14}O^{16}$(NNO), $N^{14}N^{14}O^{18}$(NNO*), $N^{15}N^{14}O^{16}$(N*NO) и $N^{14}N^{15}O^{16}$(NN*O) проводился в реакторе из викорового стекла на циркуляционной установке при облучении светом Hg-дуги низкого давления. Образующаяся смесь $N_2O$, $N_2$, $O_2$ и следов высших окислов азота разделялась при —78 и —196°. $O_2$ р-цией с $H_2$ превращался в $H_2O$, откуда затем переводился в $CO_2$. Изотопный анализ $N_2$ и $CO_2$ проводили на масс-спектрометре. Исходя из того, что при р-ции первичным актом является процесс $Hg(6^3P_1) + N_2O \rightarrow Hg(6^1S_0) + N_2 + O$ (РЖХим, 1956, № 14, 42737), авторы определили отношения констант скоростей р-ции $Hg' + NNO \rightarrow N_2 + O + Hg$ (1), $Hg' + N^*NO \rightarrow N^*N + O + Hg$ (2), $Hg' + NN^*O \rightarrow NN^* + O + Hg$ (3), $Hg' + NNO^* \rightarrow N_2 + O^* + Hg$ (4), (Hg' и Hg — атомы $Hg(6^3P_1)$ и $Hg(6^1S_0)_2$ соответственно), равные $k_1/k_4 = 1{,}0195 \pm 0{,}008$; $k_1/k_2 = 1{,}0191$, $k_1/k_3 = 1{,}0136$. Вычислены относительные величины соответствующих сечений тушения атомов $Hg(6^3P_1)$. В. Скурат

6Б571. **Импульсный фотолиз диэтилкетона.** F a r r i e r N o e l J. Flach photolysis of diethyl ketone. «Carnegie Techn.», 1960, **24**, № 3, 39—41, 59 (англ.).—Описана установка, на которой предполагается проведение исследований импульсного фотолиза паров диэтилкетона (I). Р-ция проводится в кварцевом реакционном сосуде, снаружи которого расположена спиральная импульсная лампа, заполненная Xe и Kr. При вспышке длительностью ~$10^{-4}$ сек. освобождается энергия ~$10^5$ *дж*. Предполагается изучить зависимость выхода и распределения продуктов от кол-ва вспышек, давления I, добавок инертных газов, добавок паров йода. Продукты р-ции будут анализироваться методом газовой хроматографии. В. Скурат

6Б572. **Температурная зависимость равновесия фотоизомеризации. Часть I. Азобензол и азонафталины.** F i s c h e r E r n s t. Temperature dependence of photoisomerization equilibria. Part I. Azobenzene and the azonaphthalenes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 13, 3249—3252 (англ.).—Исследована *цис-транс*-изомеризация азобензола, 1,1-азонафталина и 2,2-азонафталина (I) в пропаноле-1, метилциклопентане и тетрагидрофуране под действием света с λ 313, 365, 405, 436, 546 и 578 *м*μ при т-рах от —140 до 0°. Соотношение между *цис*- и *транс*-изомерами в фоторавновесном состоянии сдвигается в сторону *транс*-формы с понижением т-ры, хотя в указанном температурном интервале термич. изомеризация не протекает. Так при —20° фоторавновесному состоянию **I** при λ 365 *м*μ соответствует 20% *транс*-формы, при —125° ~82%, а при —140° почти 100% (поглощение *транс*-формой света с λ 365 *м*μ почти в 20 раз выше, чем *цис*-формой). Скорость *цис*→*транс*-фотоизомеризации не зависит от т-ры, а *транс*→*цис* понижается с т-рой. Анализ результатов показывает, что смещение фоторавновесия при понижении т-ры в сторону большего содержания *транс*-изомеров связано, по-видимому, с уменьшением квантового выхода *транс*→*цис*-превращения при постоянном квантовом выходе р-ции *цис*→*транс*. Автор считает, что *транс*→*цис*-переход осуществляется через соответствующие возбужденные *транс**- и *цис**-состояния. При этом переход *транс**→*цис** связан с преодолением термич. барьера, для I он составляет ~2 *ккал*/*моль*.

В. Кронгауз

**6Б573. Хемилюминесценция в реакциях хлорангидридов кислот с аминами и кетонами.** Энтелис С. Г., Шляпинтох В. Я., Карпухин О. Н., Нестеров О. В. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 7, 1651.—С помощью фотоумножителя ФЗУ-29 наблюдалось свечение в р-циях ацилирования анилина и ацетона хлорангидридом бензойной к-ты, дихлорангидридом адипиновой к-ты и HCl. Опыты проводились при комнатной т-ре в ацетоне и ароматич. р-рителях. Возбуждение хемилюминесценции происходит в элементарных экзотермич. актах р-ции ацилирования. Р. Васильев

**6Б574. Исследование быстропротекающих реакций возбужденных молекул по флуоресценции.** Weller A. Die Untersuchung schnell verlaufender Reaktionen angeregter Moleküle durch Fluoreszenzmessung. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 1, 55—59 (нем.; рез. англ., франц.). Diskuss. 80—89 (англ. и нем.).—Молекулы в нормальном (A) и возбужденном (A*) состояниях обладают разными физ.-хим. свойствами. Спектр флуоресценции (Ф) характеризует A* так же, как спектр поглощения характеризует A. До настоящего времени методом Ф исследовано 3 группы р-ций: тушение Ф, ассоциация, перенос протона. Излагаются теоретич. основы метода с учетом нестационарности, обусловленной резким изменением реакционной способности A в результате возбуждения. Приводятся эксперим. данные по ассоциации возбужденного пиррена, протолитич. р-циям окси- и аминосоединений (в этом случае A* является на 6—8 порядков более сильной к-той, чем A), возбуждению ароматич. карбонильных и карбоксильных соединений и акридина (при этом повышается их основность) и т. п. Р. Васильев

**6Б575. Механизм фотохимического дегидрирования спиртов бензофеноном.** Franzen Volker. Mechanismus der photochemischen Dehydrierung von Alkoholen durch Benzophenon. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 633, № 1—3, 1—6 (нем.).—Для объяснения противоречивых данных по фотодегидрированию спиртов бензофеноном (I) в р-ре бензола автор предположил наличие р-ции восстановления между I и образующимся в ходе процесса радикалом вида $R_2C^{\cdot}$—OH. Для подтверждения этого взгляда проведены фотохим. р-ции между $(C_6H_5)_2C^{12}O$ и $(C_6H_5)_2C^{14}$—OH и определена активность образующегося бензпинакона, которая оказалась зависящей от конц-ии обоих реагентов. Р-ция проводилась в бензоле и ацетонитриле. Обмен облегчался в более полярной среде, откуда автор заключил, что р-ция восстановления идет через резонансно-стабилизированный радикальный комплекс между I и радикалом $R_2C$—OH. Это подтверждается и тем, что при добавке к облученному р-ру I в изопропиловом спирте при т-ре —30° р-ра соли $Fe(3+)$ происходит частичное восстановление до $Fe(2+)$. В. Никольский

**6Б576. УФ-облучение метилового эфира трополона.** Forbes E. J., Ripley R. A. Ultraviolet irradiation of tropolone methyl ether. «Chemistry and Industry», 1960, № 21, 589—590 (англ.).—При УФ-облучении метилового эфира трополона (I) в водн. р-рах образуется метиловый эфир (циклопентен-2-он-1-ил)-уксусной к-ты (II), т. кип. 58—60°/0,05 *мм* и 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 134—135°. При каталитич. гидрировании II получен дигидро-II (III); семикарбазон, т. пл. 159°; ДНФГ, т. пл. 130—133°. Омылением III получена соответствующая к-та, дающая при восстановлении по Кижнеру циклопентилуксусную к-ту (*n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 85—86°). Путем сравнения метилового эфира, полученного при фотолизе трополона (IV), с II и ДНФГ II установлена идентичность продуктов фотолиза I и IV. Предлагается новый механизм образования II (ср. РЖХим, 1960, № 12, 46295). Кроме II, из реакционной смеси выделены соединения (по-видимому, димеры) с т. пл. 112—114, 145—146 и 185° (с разл.). Приведены данные по ИК-спектру II и III и по УФ-спектру ДНФГ. Э. Мистрюков

**6Б577. Фотореакция *н*-масляноксилой ртути.** Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А., Гесельберг В. И. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 8, 2567—2569.—При облучении Hg-лампой р-ра *н*-масляноксилой $Hg(2+)$ в $C_6H_6$ при 80° происходит декарбоксилирование с образованием масляноксилой *н*-пропилртути с выходом до 53,2% (облучение в течение 2,5 часа), а также *н*-масляноксилой $Hg(1+)$, металлич. Hg, $CO_2$, $C_3H_8$ и $C_3H_6$. Р-ция протекает по схеме, предложенной ранее (РЖХим, 1960, № 17, 69413). А. Ревзин

**6Б578. Химические реакции, вызванные ионизирующим излучением.** Kinell P. O. Kemiska reaktioner ås tadkomna genom joniserande strålning. «Medd. forskarnas kontaktorgan IVA», 1960, № 33, 79—85 (шведск.).—См. РЖХим, 1960, № 23, 91670. О. Г.

**6Б579. Ионные реакции с обменом заряда в послесвечении кислорода.** Dickinson P. H. G., Sayers J. Ion charge exchange reactions in oxygen afterglows. «Proc. Phys. Soc., 1960, 76, № 1, 137—148 (англ.).—Изучалась ионно-молекулярная р-ция $O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$ (1) в послесвечении импульсного разряда на частоте 7 *Мгц* мощностью 100 *квт/имп*. Разряд возбуждался в смеси $O_2$ + He при общем давлении, равном $1 \pm 0{,}15$ *мм* рт. ст., и парц. давлении $O_2$ $p(O_2)$, равном 0,002—0,025 *мм* рт. ст., при 200—300° K. Пренебрегая изменением конц-ии $O_2$, авторы получили для р-ции (1) ур-ние $\ln[O^+] = -\lambda t + \text{const}$ (2), где $\lambda = k[O_2]$ и $k$ — константа скорости р-ции (1). Таким образом, измеряя конц-ию $O^+$ в зависимости от времени, можно получить значения $k$. Измерения производились с помощью масс-спектрометра. В начале р-ции (до ~300 μсек.) конц-ия $O^+$ уменьшается медленнее, чем это следует из ур-ния (2). Это, по мнению авторов, объясняется взаимодействием между $O_2$ и метастабильными атомами He. Получено, что $\lambda$ прямо пропорциональна $P(O_2)$ при данной т-ре. Величина $k$ имеет минимум при ~260° K и в изученном интервале т-р ее среднее значение равно $(2{,}5 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-11}$ *см³/сек*. Это соответствует величине поперечного сечения процесса (1) $3{,}2 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-16}$ *см²*. В. Никольский

**6Б580. Цепная реакция разложения закиси азота, инициируемая излучением.** Johnson G. R. A. A radiation-induced chain reaction in the decomposition of nitrous oxide. «Proc. Chem. Soc.», 1960, June, 213—214 (англ.).—При радиолизе $N_2O$ при давл. 765 *мм* рт. ст. $G(-N_2O) = 12$. Основными продуктами являются $N_2$, $O_2$ и $NO_2$ (1 : 0,14 : 0,48). При давл. 70 *мм* рт. ст. и 20° $G(-N_2O) = 9{,}4 \cdot 10^4$, $G(N_2)$ и $G(O_2)$ пропорциональны дозе и составляют $6{,}2 \cdot 10^4$ и $1{,}55 \cdot 10^4$, $G(NO)_{\circ} = 6{,}2 \cdot 10^4$. Автор считает, что основными промежуточными продуктами, участвующими в цепном процессе при пониженном давлении, являются ионы, так как при фотохим. инициировании разложение $N_2O$ при этих давлениях является нецепным процессом. В. Кронгауз

**6Б581. Влияние окиси азота на γ-радиолиз этана при очень малом превращении.** Yang Kang. Effect of nitric oxide in the γ-radiolysis of ethane at very low conversions. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 7, 1234—1235 (англ.).—Исследовано выделение $H_2$ при радиолизе $C_2H_6$ и смеси $C_2H_6$ и NO. Выход $H_2$ при облучении чистого $C_2H_6$ зависит от интегральной дозы. В присутствии окиси азота $G(H_2)$ заметно меньше и не зависит от дозы. Это объяснено подавлением радикальных р-ций образования $H_2$. В. Шубин

**6Б582. Термическая и индуцированная излучением цепная реакция между метаном и этиленом.** Lucchesi P. J., Bartok W. On the thermal and radiation-induced chain reaction between methane and ethylene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 15, 4108—4109 (англ.).—При т-ре ⩽ 343° термич. р-ция между $CH_4$ и $C_2H_4$ не идет. Под действием излучения при этой т-ре претерпевают превращение 3,1% $CH_4$ и 27% $C_2H_4$. Радиационный выход 1200 ($C_3$ и более). Ускорение протекания р-ции под действием излучения наблюдалось

до 426°, выше которой сама термич. р-ция протекает чрезвычайно быстро. Предложен механизм термич. инициирования. В. Шубин

6Б583. **Определение величины $G$ для реакций, вызванных γ-излучением, с помощью полярографического электролиза при постоянном потенциале.** Zagórski Zbigniew Pawel. The determination of the G-value of γ-radiation-induced reactions by polarographic electrolysis at constant potential. «Nucleonika», 1960, **5**, № 5, 253—260 (англ.; рез. польск., русск.).—Описан метод определения радиационно-химического выхода $G$ при облучении р-ров γ-лучами $Co^{60}$ (мощность дозы 120 рентген/сек) с помощью полярографич. электролиза при постоянном потенциале (в условиях предельного диффузионного тока). Полярографич. наблюдения во время облучения дают возможность легко различать индукционный период и эффекты последействия, а также две последовательные стадии р-ции с различным выходом. Указанный метод был применен к изучению радиационно-хим. окисления $Na_2SO_3$ кислородом в щел. р-ре и окисления $Fe^{2+}$ в кислом р-ре. Д. Кокоулина

6Б584. **Радиолиз растворов иона $Fe^{2+}$ в тяжелой воде под действием α-частиц и γ-лучей.** Trumbore Conrad N. Radiolysis of ferrous ion solutions in heavy water with alpha particles and gamma radiation. «J. Phys. Chem.», 1960, **64**, № 8, 1087—1088 (англ.).—Определены выходы окисления $Fe^{2+}$ под действием γ-лучей $Co^{60}$ и α-лучей $Po^{210}$ в тяжелой воде. В случае γ-лучей для воды, содержащей 99% D, $G(Fe^{3+}) = 17,1 \pm 0,3$, а для воды, содержащей 50% D, $G(Fe^{3+}) = 16,1 \pm 0,2$. Для α-лучей (3,4 *Мэв*) в воде, содержащей 99% D, $G(Fe^{3+})$ равно 5,3 на воздухе и 3,9 в вакууме. Выведено выражение для величины отношения $G(H)/G(D)$. Для обоих типов излучения эта величина равна 0,93. В. Шубин

6Б585. **Радиолиз тяжелой и тритированной воды под действием γ-излучения в присутствии метилметакрилата. Обсуждение элементарных реакций диссоциации возбужденной и ионизированной воды.** Fiquet-Fayard Florence. Rodiolyse de l eau légere et de l'eau tritiée par les rayons γ en présence du methacrylate de méthyle. Discussion des réactions élémentaires de la dissociation de l'eau excitée et ionisée. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1960, **57**, № 6, 453—466 (франц.).—Обсуждаются вопросы диссоциации и возбуждения $H_2O$ под действием γ-излучения. Рассматриваются 3 случая: $H_2O$ в газовой фазе при давл. $< 10^{-4}$ *мм* рт. ст., когда отсутствует взаимное влияние молекул и вторичные р-ции; $H_2O$ в газовой фазе при бóльших давлениях; $H_2O$ в жидкой фазе. Рассматриваются возможности диссоциации и возбуждения молекулы $H_2O$, исходя из кривых потенциальной энергии молекул. Обсуждаются возможные вторичные р-ции в газовой фазе и оцениваются вероятности соответствующих процессов. Специально рассмотрены вопросы о влиянии сольватации на процессы диссоциации и вторичные р-ции в жидкой фазе. При рассмотрении процессов в жидкой фазе учитывается эффект ячейки. Е. Борисов

6Б586. **Радиолиз тяжелой и тритированной воды под действием γ-излучения в присутствии метилметакрилата. Изотопные эффекты в образовании радикалов H и T для жидкой тритированной воды.** Fiquet-Fayard Florence. Radiolyse de l'eau légere et de l'eau tritiée par les rayons γ en présence de méthacrylate de méthyle. Effet isotopique dans la formation des radicaux H. et T par radiolyse de l'eau tritiée liquide. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1960, **57**, № 6, 467—478 (франц.).—Определены выходы первичных радикалов H при радиолизе тритированной воды под действием γ-излучения. Найден коэф. обогащения ($S_A$) радикалов H легким водородом по сравнению с исходной водой. $S_A = 4,5 \pm 0,5$. Полученные результаты сравниваются с литературными. Отмеченный изотопный эффект объясняется с точки зрения времени диффузии радикалов, начального времени их образования и возможности диссоциации. Процессы диссоциации рассматриваются для молекулы HOD. Выводы и результаты оцениваются с точки зрения ранее опубликованных теорий. Е. Борисов

6Б587. **Влияние γ-излучения на абсорбцию водорода в металлах.** Yokogawa Kazuko, Sugeno Takesi «Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals», 1960, **24**, № 2, 113—117 (японск.; рез. англ.).—Исследовалось влияние γ-излучения на абсорбцию $H_2$ палладием в кислых и щел. р-рах. Содержание $H_2$ определялось по изменению электрич. проводимости. Если окисная пленка на Pd получена нагреванием на воздухе, абсорбция не протекает. Если окисная пленка получена анодной поляризацией или предварительным облучением в аэрированной воде, р-ре $H_2O_2$ и на воздухе, то в кислых р-рах Pd поглощает значительное кол-во $H_2$. При длительном облучении достигается предел насыщения. В. Шубин

6Б588. **Радиолиз циклогексана. I. Чистый жидкий циклогексан и растворы циклогексан-бензол. II. Растворы циклогексан-циклогексен и чистый циклогексен.** Freeman G. R. Radiolysis of cyclohexane. I. Pure liquid cyclohexane and cyclohexane-benzene solutions. II. Cyclohexane-cyclohexene solutions and pure cyclohexene. «J. Chem. Phys.», 1960, **33**, № 1, 71—78; **38**, № 7, 1043—1052 (англ.).—*I.* Продукты радиолиза циклогексана (I) летучие при —196°, содержат 99,6% $H_2$ и 0,4% $CH_4$. Зависимость выхода $H_2$ от дозы ($D$) определяется выражением $G(H_2) = 5,37 - 8,2 \cdot 10^{-3}\ D$, где 5,37 — выход $H_2$ ($G_i$) при $D \to 0$. Уменьшение $G(H_2)$ с дозой автор объясняет взаимодействием атомов H с олефинами, образующимися при радиолизе. Продукты летучие при —112°, образуются с выходом 0,18 и содержат в основном $C_2H_4$. Газхроматографич. анализ показывает, что жидкая фракция состоит из циклогексена (II) (2,28), углеводородов $C_9$ ($\sim$0,1), дициклогексила (1,24), циклогексилгексена (0,23) и циклогексилциклогексена (0,1—0,2) (в скобках приведены $G_i$). При радиолизе смесей I — бензол (III) $G(H_2)$, а также выходы перечисленных углеводородов снижаются с увеличением электронной доли III значительно быстрей, чем это следует из аддитивной схемы. В присутствии III в жидких продуктах радиолиза, кроме продуктов, перечисленных выше, образуются также циклогексилциклогексадиен (IV) и дициклогексадиен (V). Выходы этих продуктов, а также фракции, летучей при —112°, уменьшаются линейно при увеличении электронной доли III. При облучении чистого III $G$ (—195°) = 0,038 и $G$ (—112°) = 0,033. Предполагая, что на каждую молекулу $H_2$ должно образовываться не меньше одной молекулы углеводородных продуктов, автор отмечает отсутствие баланса. Возможно, что это связано с образованием неопределявшихся полимерных продуктов. Защитное действие III вызвано, по-видимому, переносом энергии от возбужденных молекул I. Соблюдение линейной зависимости для выходов IV и V объясняется автором наличием еще одного вида возбужденных молекул I, распад которых протекает значительно быстрей, чем их дезактивация молекулами III. Предложена кинетич. схема образования продуктов радиолиза I и его смесей с III. Отношение константы скорости переноса энергии от I к III к константе распада I составляет 0,78 *л/моль*.

*II.* При радиолизе II $G(H_2) = 1,2$, $G$ (I) = 1,0, $G$(дициклогексенил) = 1,36, $G$(циклогексилциклогексен) = = 0,22, $G$(дициклогексил) = 0,11, $G(C_2H_4) = 0,16$ $G(C_2H_2) = 0,022$, $G$ (углеводороды $C_4$) = 0,1, $G$ (полимер) = 8 единиц II. При радиолизе смесей I—II (см. сообщение I) выходы $H_2$, дициклогексила и циклогексилгексена уменьшаются с увеличением электронной доли II, а $G$ дициклогексенила увеличивается. Для пер-

вых трех в-в кривые выход — состав смеси отклоняются в отрицательную сторону от линейной зависимости, а для последнего соединения — в положительную. Это объясняется автором переносом энергии от I к II. В. Кронгауз

**6Б589. Косвенное химическое действие излучения высокой энергии на органические растворы.** MacLachlan Alexander. Indirect chemical effects of high-energy radiation in organic solutions. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 13, 3309—3314 (англ.).—Изучен радиолиз р-ров в циклогексане бензильных производных $C_6H_5CH_2X$, где X = Cl, OH, HCOO, $CH_3COO$, H и $C_6H_5CH_2$, под действием электронов 2 *Мэв*. За исключением толуола и дибензила все исследованные в-ва распадаются в 0,1 *M* р-рах с радиационным выходом $G(-C_6H_5CH_2X) \approx 4$. Это значительно превышает максимально возможный выход при прямом действии излучения. Толуол и дибензил практически не распадаются. Выход разложения $C_6H_5CH_2Cl$ (I) остается постоянным при изменении конц-ии р-ра от 0,05 до 0,5 *M* и мощности дозы от 0,35 до $10{,}4 \cdot 10^{18}$ *эв/мл сек*. Это указывает на то, что разложение I протекает не по цепному механизму. Выходы образования фенилциклогексилметана и дибензила приводят к значениям $G(C_6H_5CH_2) = 1{,}79$, что составляет лишь 46% от $G(-I)$. Присутствие $O_2$ не влияет на $G(-I)$. Облучение р-ра I в замороженном состоянии при —78° не приводит к заметному разложению I. Добавка 0,13 *M* циклогексена не влияет на $G(-I)$, а в насыщ. $J_2$ р-ре $G(-I)$ снижается на 25% т. е. высокий выход разложения I не может быть объяснен взаимодействием с радикалами, образующимися при радиолизе р-рителя. Автор считает, что радиолитич. разложение изученных р-ров связано главным образом с переносом энергии от циклогексана к растворенным в-вам. То, что толуол и дибензил практически не распадаются в р-ре, объясняется, по мнению автора, большей вероятностью дезактивации возбужденных молекул этих в-в. В. Кронгауз

**6Б590. Радиолиз хлороформа и четыреххлористого углерода.** Chen T. H., Wong K. Y., Johnston F. J. Radiolysis of chloroform and carbon tetrachloride. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 8, 1023—1025 (англ.).—При радиолизе $CHCl_3$ (I) $G(HCl) = 11{,}4$; $H_2$ и $Cl_2$ практически не образуются. При радиолизе $CCl_4$ (II) $G(Cl_2) = 0{,}66$. Добавки I к II резко снижают выход $Cl_2$ и при молярной доле I $\sim 0{,}008$ $G(Cl_2) = 0$, что объясняется, по-видимому, протеканием р-ции $CHCl_3 + Cl \rightarrow CCl_3 + HCl$ (1). Принимая, что I является 100%-ным акцептором Cl, авторы получают $G(Cl) \approx 3{,}0$. В смесях I и II с большим содержанием II $G(HCl)$ выше, чем это следует из аддитивной схемы. Это указывает, по мнению авторов, на то, что атомы Cl, образующиеся при распаде II, реагируют по р-ции (1). При малых конц-иях II $G(HCl)$ ниже, чем это следует из правила аддитивности, что объясняется переносом энергии от I к II. В. Кронгауз

**6Б591. Об улавливании радикалов акридином, антраценом и их производными при радиолизе четыреххлористого углерода.** Laplane J., M-lle, Ivanoff N., M-lle. Sur l'interception de radicaux par l'acridine, l'anthracène et leurs dérivés dans la radiolyse du tétrachlorure de carbone. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1960, 57, № 7—8, 675—676 (франц.).—При радиолизе разб. р-ров акридина (А) в $CCl_4$ радиационный выход разложения растворенного в-ва $G(-A)$ достигает предельного значения $\sim 8$—11 молекул при конц-ии $\geqslant 10^{-3}$ *M* (критич. конц-ия). Для метилакридина, антрацена и бенз-1,2-антрацена критич. конц-ии равны $1{,}2 \cdot 10^{-3}$, $(0{,}3—0{,}4) \cdot 10^{-3}$ и $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ *M*. $G(-A)$ равны соответственно $\sim 9$; $\sim 5$—6 и 5,5—6. Радиолитич. разложение растворенных в-в вызвано, по-видимому, взаимодействием с радикалами, образующимися при радиолизе $CCl_4$. В. Кронгауз

**6Б592. Исследование электронного парамагнитного резонанса в облученных кристаллах AgCl с примесью CuCl.** Ciccarello I. S., Palma-Vittorelli M. B., Palma M. U. An electron spin resonance investigation of photographic processes in crystals of AgCl containing traces of CuCl. «Philos. Mag.», 1960, 5, № 55, 723—727 (англ.).—Исследован электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) монокристаллов AgCl с примесью $\sim 0{,}1$ мол.% CuCl, отожженных при 420° в атмосфере $N_2$. ЭПР наблюдается только для кристаллов, облученных при комнатной т-ре Hg-лампой, и затем быстро охлажденных до —183°. ЭПР приписан ионам $Cu^{2+}$, образовавшимся в результате захвата фотодырок узловыми ионами $Cu^+$. Спектр ЭПР быстро исчезает, если после облучения выдерживать кристалл при т-ре $> -130°$, но не исчезает при т-ре $< -145°$, когда ионы $Ag^+$ малоподвижны. Исчезновение ЭПР объяснено уходом одного из 12 ионов $Ag^+$, окружающих ион $Cu^{2+}$, и образованием комплекса между ионом $Cu^{2+}$ и вакантным $Ag^+$-узлом, причем дырка поделена между ионом $Cu^+$ и 6 ионами $Cl^-$, окружающими вакантный $Ag^+$-узел. А. Хейнман

**6Б593. Связь между химическим строением и фотографическим действием некоторых триазолопиримидинов.** Chambers Vaughan C. A correlation of the chemical structures of some triazolopyrimidines with their photographic effects. «Photogr. Sci. and Engng», 1959, 3, № 6, 268—271 (англ.).—Исследовано антивуалирующее и десенсибилизирующее действие (АД и ДД) ряда производных 1,3,3a,7-тетразаиндена (I) (иначе триазолопиримидина или триазаиндолицина), а также 6-метил-4-окси-2,3,7,7a-тетразаиндена (II) и установлено, что для проявления АД и ДД существенным является наличие оксигруппы в положении 4 и стабилизации ионной формы благодаря смещению отрицательного заряда на атомы N кольца. Так 6-метил-4-окси-I (III) обладает хорошим АД и заметным ДД, тогда как изомерный ему II обладает очень малым АД и совсем не дает ДД. Введение в III низкомолекулярных алкилов в 2- и 5-положениях, а также замена 6-$CH_3$ на 5-$COOC_2H_5$ не изменяет заметно АД и ДД, тогда как замена 4-OH на 4-$CH_3$ или 6-$CH_3$ на 6-OH приводит к уничтожению АД и ДД. Неактивны также основания четвертичных солей III, в которых атом O находится в кетонной форме, а также 2-(4-оксифенил)-производное III. Наоборот, замена 6-$CH_3$ на 6-$C_9H_{19}$ или 6-$C_{17}H_{35}$ приводит к резкому усилению АД и ДД. Эти данные показывают, что для проявления АД и ДД необходима способность к образованию труднорастворимых Ag-солей, адсорбирующихся вблизи центров чувствительности и не дающих им перерастать в центры вуали, что обеспечивает АД. В то же время эти адсорбированные Ag-соли I являются ловушками для фотоэлектронов и конкурируют с центрами чувствительности, что и обусловливает ДД. Это подтверждается тем, что наибольшее ДД проявляется при экспозиции светом малой интенсивности, действующим преимущественно на поверхностные центры чувствительности, а также ростом ДД с уменьшением растворимости Ag-солей I. Возможно также, что ДД в известной мере обусловлено замедлением действия проявителя в результате блокирования поверхности AgHal, адсорбированными Ag-солями I. Н. Спасокукоцкий

**6Б594. Ультразвуковое окисление и восстановление ферро-феррицианидов в водных растворах.** Haissinsky M., Julien R., Mlle. Oxydo-réduction ultrasonique du ferroferricyanure en solution aqueuse, «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1960, 57, № 7—8, 666—672 (франц.).—Исследовано окисление ферроцианида (I) и восстановление феррицианида (II) под действием ультразвука (частота 960 *кгц*) в водн. р-рах при $\sim 17°$. Окисление I зависит от pH р-ра, наименьший выход наблюдается в нейтр. р-рах. Влияние конц-ии р-ра на выход окисленного продукта аналогично «эффекту раз-

ведения» известному в радиационной химии. При больших конц-иях выход р-ции окисления в присутствии $O_2$ в $\sim 2$ раза больше, чем в присутствии Ar, это различие исчезает при уменьшении конц-ии. При больших конц-иях при озвучивании не наблюдается образования $H_2O_2$ как в присутствии $O_2$, так и Ar. Озвучивание II в кислых р-рах приводит к возникновению ферро- и ферриаквопентацианидов. Восстановление II при озвучивании наблюдается при pH > 11, выход восстановленного продукта больше в присутствии Ar, чем $O_2$. Первичной звукохим. р-цией принимается распад воды на радикалы $H_2O \rightarrow H + OH$. Б. Кудрявцев

См. также: Фотохимия 6Б109, 6И74. Радиационная химия 6Б218, 6Б256, 6Б356, 6Ж37, 6И122, 6Р5, 6Р28, 6Р34, 6Р78—6Р80, 6Р102, 6Р105, 6Р115—6Р117. Разряд 6Б670, 6Б671. Теория фотографич. процесса 6Б256, 6Б261. Приборы и методы 6Е34, 6Е35, 6Е50, 6К302

## РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *Д. Л. Агеева*

6Б595. **Скорость достижения равновесия Соре.** Agar J. N. The rate of attainment of Soret equilibrium. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 6, 776—787 (англ.).— Рассмотрен процесс диффузии, происходящей только в одном направлении ($x$) в двухкомпонентном р-ре, помещенном в непроницаемую ячейку (Я), имеющую форму правильного цилиндра или призмы. При создании постоянной или переменной разности т-р ($\Delta T$) на торцовых стенках Я возникает диффузионный поток (диффузия Соре), имеющий некоторую плотность ($I$) и скорость ($v$). При учете термич. расширения р-ра в Я скорость потока становится равной $v + u$, где $u = u' + u''$ ($u'$ и $u''$ — изменения в скорости, вызванные соответственно постоянной и переменной $\Delta T$). Из предложенной модели записывается ур-ние диффузии, связывающее конц-ию с временем ($t$): $\partial h/\partial t = (-1/\langle c\rangle) \cdot (\partial I/\partial x) - [\partial(u''h)/\partial x + h(\partial \ln \langle c\rangle/\partial t)]$ (1), где $\langle c\rangle$ — «средняя» конц-ия, а $h$ — безразмерная функция относительного изменения конц-ии. Обработка эксперим. данных с помощью решений ур-ния (1) позволит определять изотермич. коэф. диффузии и коэф. Соре, а также оценивать конвекцию в Я. Ур-ние (1) решено для случая малой и постоянной $\Delta T$. Показано, что «скачок» конц-ии в момент наложения $\Delta T$ может сказываться на последующем изменении концентрации. А. Стрельников

6Б596. **К вопросу о рациональных путях изучения теплоемкостных свойств водных растворов электролитов.** Руцков А. П., «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 4, 734—741 (рез. англ.).— Указывается на недостатки и на ограниченные возможности методов кажущихся величин и парц. мол. величин в применении к теплоемкости р-ров электролитов. Предлагается новый, по мнению автора, более рациональный метод выражения опытных величин теплоемкостей р-ров электролитов. Предлагаемый метод расчленяет теплоемкость р-ра электролита на два слагаемых, одно из которых $C_p$, отождествляемое с теплоемкостью ионов, рассматривается как величина, не зависящая от конц-ии, а другое слагаемое, зависящее от конц-ии электролита, отождествляется с теплоемкостью воды. Величина $C_p$ рассчитывается при помощи соотношения $C_p = \sum n \cdot R/2$, где $\sum n$ — число степеней свободы теплового движения у ионов электролита, $R$ — универсальная газовая постоянная. Предполагается у $H^+$-ионов, атомов водорода и кислорода $n = 3$, у элементарных ионов и у $OH^-$ $n = 6$, у $ClO_3^-$, $JO_3^-$, $NO_3^-$, $NH_4^+$ $n = 15$, у $HNO_3$, $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$ $n = 18$. Вычислены и сопоставлены с опытными значениями величины $C_p$ для 44 электролитов, включающих галогениды, нитраты, сульфаты, фосфаты, карбонаты и ацетаты различных металлов и аммония. Для 38 электролитов найдено совпадение мол. $C_p$. Для характеристики влияния электролита на теплоемкость воды автор вводит величину «интегральная теплоемкостная депрессия воды» $\Delta C_{p_0}$, которая вычисляется из соотношения $\Delta C_p = C_p - \Phi_{C_p}$ ($\Phi_{C_p}$ — кажущаяся мол. теплоемкость электролита, $C_{p_0}$ — теплоемкость воды). На основе анализа новым методом влияния электролита на теплоемкость и объем $V_0$ воды автор приходит к заключению о более сильной депрессии теплоемкости (в 3—4 раза) по сравнению с депрессией объема, вызываемой растворенным электролитом. По мнению автора, в бесконечно разб. р-рах ионные силы вызывают депрессию теплоемкости у прилегающих молекул воды, включая пятую гидратную сферу, а депрессию $V_0$ включая лишь четвертую гидратную сферу. Автор также подразделяет ионы на действующие симбатно на $V_0$ и $C_{p_0}$ и на действующие антибатно на эти свойства, что особенно резко выражено у ионов $Cs^+$, $NH_4^+$, $Li^+$, $H^+$, $Br^-$ и $J^-$ (усиливают депрессию $\Delta C_{p_0}$ и ослабляют депрессию $\Delta V_0$). Н. Хомутов

6Б597. **Взаимодействие между электролитом и растворителем. Полярные свойства электролитов в растворителях с низкой диэлектрической постоянной.** Richardson Edwin A., Stern Kurt H. Electrolyte-solvent interactions. Polar properties of electrolytes in low dielectric solvents. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 6, 1296—1302 (англ.).—Из диэлектрич. измерений определены расстояния максим. сближения ионов в ионных парах пикратов и бромида тетрабутиламмония в бензоле, диоксане, толуоле, а также в бензольно-нитробензольных смесях. Критически рассмотрены различные методы расчета. Исследован эффект различных р-рителей на межионное расстояние. Показано, что число ионных пар в смесях неполярного р-рителя с полярным зависит от конц-ии полярного компонента и не зависит от диэлектрич. постоянной среды. Ю. Ершов

6Б598. **Исследование диэлектрических свойств жидких смесей. Часть I. Системы *н*-октиловый спирт — диэтиленгликоль и *н*-пропиловый спирт — глицерин. Исследование диэлектрических свойств жидких смесей. Часть II. Системы этиловый спирт α-бромнафталин и этиловый спирт — *о*-крезол.** Sarojini V., Miss. Study of the dielectric behaviour of liquid mixtures. Part I. *n*-Octyl alcohol-diethylene glycol & *n*-propyl alcohol-glycerol mixtures. Part II. Ethyl alcohol — bromonaphthalene and ethyl alcohol — *o*-cresol. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 2, B52—B54; № 3, B91—B93 (англ.).—*I.* Исследована зависимость диэлектрич. постоянной ($\varepsilon'$) и диэлектрич. потерь ($\varepsilon''$) смесей *н*-октилового спирта с диэтиленгликолем (1 : 1) и *н*-пропилового спирта с глицерином (1 : 1) от т-ры и частоты в области 250—500 *Мгц* и 0°—80°. Ранее высказанное положение (Schallamach A. «Trans. Faraday Soc.», 1946, 42A, 180), что процессы диэлектрич. релаксации в жидкостях связаны с нарушениями в значительных районах, в исследованных системах не подтверждается. Качеств. образом показано, что каждый из компонентов смеси сохраняет в большой мере свои диэлектрич. свойства. В то же время наблюдаемое смещение пиков характеризует взаимодействие компонентов. Ю. Ершов

*II.* Произведены измерения $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$ в системах этанол (I) — α-бромнафталин (1 : 1 и 2 : 1) и I — *о*-крезол (II) (1 : 1, 2 : 1 и 1 : 2) в интервале частот ($f$) 900—2000 *Мгц* и т-р 0°—75°. Полученные результаты представлены в виде графиков. На кривых $\varepsilon'' - f$ во всех

изученных случаях (в том числе и для системы I — II, где оба компонента находятся в ассоциированном состоянии) наблюдаются два максимума. Характер полученных кривых подтверждает сделанные ранее (часть I) выводы о природе процессов диэлектрич. релаксации в жидких смесях. А. Шейнин

**6Б599. Диэлектрические свойства тройной жидкой смеси этилового спирта, *о*-крезола и α-бромнафталина.** Sarojini V., Miss. Dielectric behaviour of a tertiary liquid mixture of ethyl alcohol, *o*-cresol and α-bromonapththalene. «J. Scient. and Industr. Res.», 1860, BC19, № 3, B115 (англ.).—Приводятся результаты измерения диэлектрич. постоянной и диэлектрич. потерь двух смесей этанола, *о*-крезола и α-бромнафталина в соотношениях 1 : 1 : 1 и 2 : 2 : 1 при различных т-рах (20—75°) и частотах (500—2000 *Мгц*). На каждой кривой зависимости диэлектрич. константы или диэлектричь потерь от частоты колебаний или т-ры обнаруживаются три пика. Этот результат согласуется с выводом, полученным ранее (см. реф. 6Б598) при изучении бинарных систем, что в смеси каждый компонент сохраняет свои индивидуальные диэлектрич. характеристики. В. Коган

**6Б600. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. IX. Растворы уксуснокислого и бензойнокислого калия в этаноле.** Иванова Е. Ф., Измайлов Н. А. «Ж. физ. химии», **1960, 34, № 5,** 1021—1026 (рез. англ.).—Измерены э. д. с. и определены нормальные потенциалы цепей без переноса $K(Hg)_x|KA|AgA — Ag$, где $A — CH_3COO^-$ или $C_6H_5COO^-$ в воде и этаноле при 25°. Получены значения $\lg \gamma_0$ и концентрационных коэф. активности $\gamma^*$ для $CH_3COOK$ и для $C_6H_5COOK$ в этаноле. Сообщение VIII см. РЖХим, 1961, 4Б600. Из резюме авторов

**6Б601. Электрометрическое исследование образования ионов гетерополикислот в водных системах.** Cannon P. Some electrometric measurements of heteropoly ion formation in aqueous systems. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 13, № 3-4, 261—268 (англ.).—Проведено потенциометрич. титрование HCl водн. р-ров $Na_2MoO_4$ (I), $Na_2WO_4$ (II), $Na_2HPO_4$ (III) и $Na_2AsO_4$ (IV), а также смешанных р-ров I + III, I + IV, II + + III, и II + IV; результаты приведены в форме графиков. В каждой серии определений конц-ия I и II была постоянной, а конц-ия III и IV менялась. Разность между кол-вом HCl, необходимым для доведения смешанного р-ра до pH 3,45 и суммарным кол-вом HCl, необходимым для доведения до того же pH соответствующих однокомпонентных р-ров, принималась за меру воздействия между компонентами смешанного р-ра. На основании полученных данных сделаны качеств. выводы об устойчивости и условиях образования фосфоромолибдатных, арсеномолибдатных, фосфоровольфраматных и арсеновольфраматных комплексов в р-рах. Проведены некоторые кондуктометрич. измерения, результаты которых согласуются с данными потенциометрич. титрования. В. Рабинович

**6Б602. Свойства азотнокислых растворов плутонила. III. Устойчивость плутонила в азотнокислых растворах.** Никольский В. Д., Пожарская М. Е., Пожарский Б. Г. «Радиохимия», **1960, 2, № 3,** 320—329.—Спектрофотометрическим методом исследовались 0,00185 *М* р-ры плутонила (I) в 0,0024—8 н. $HNO_3$ при их хранении в течение двух месяцев. Показано, что при этом происходит радиолитич. восстановление Pu, скорость которого уменьшается с увеличением конц-ии к-ты и возрастает с увеличением конц-ии I. В разб. р-рах I (pH 2,15—3,55) идет р-ция $PuO_2OH^+ + H \rightleftarrows PuO_2^+ + H_2O$. Восстановление I сопровождается увеличением конц-ии водородных ионов, образующихся при радиолизе воды, а также при ионизации водорода, образующегося при радиолизе, под действием собственного α-излучения Pu. Накопление ионов водорода может приводить к образованию Pu(4+) по р-ции $2PuO_2^+ + 4H^+ \rightleftarrows PuO_2^{2+} + Pu^{4+} + 2H_2O$. Высказано предположение, что в слабокислых р-рах Pu восстанавливающимися формами являются гидроксисоединения, а р-ция диспропорционирования Pu(4+) протекает по схеме $3PuOH^{3+} \rightleftarrows PuO_2^{2+} + 2Pu^{3+} + H^+ + H_2O$. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 14, 56502. Из резюме авторов

**6Б603. Явления ассоциации. I. Специфическое влияние катиона на гидролиз и глицинолиз ацетилфосфата.** Kurz Joseph L., Gutsche C. David. Association phenomena. I. Specific cation effects on the hydrolysis and glycinolysis of acetyl phosphate. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2175—2181 (англ.).—Изучалась кинетика гидролиза и глицинолиза ацетилфосфата лития или тетраметиламмония в буферных смесях из N,N-диметилглицина (НГ) и его соли, растворенных в $H_2O$ или 50%-ном водн. диоксане. Для обработки данных применялось ур-ние: $d[CH_3COPO_4^{2-}]/dt = (k_w[H_2O] + k_{OH}\, a'_{OH} + k_{НГ}\, [НГ] + k_{Г}\, [Г^-])[CH_3COPO_4^{2-}]$, где $a'_{OH}$ — активность ионов $OH^-$, полученная из электрометрич. определений pH; величины в квадратных скобках — конц-ии соответствующих в-в, определявшиеся спектрофотометрич. методом; $k_w$, $k_{OH}$, $k_{НГ}$ и $k_{Г}$ — константы скорости, значения которых изучались как функции природы катиона, его конц-ии, т-ры и состава р-рителя. Обсуждение результатов проведено на основе предположения об образовании комплексов между катионом и одним или более из присутствующих в реакционной смеси анионов. На основании эксперим. данных предложена следующая картина явлений ассоциации в изученной системе. В водн. р-рах катионы лишь слабо ассоциированы с анионами — участниками р-ции, но заметно ассоциированы с трехзарядными переходными комплексами, которые могут иметь структуру квазишестичленного кольца. В 50%-ном водн. диоксане катионы ассоциированы с анионами тем сильнее, чем выше заряд и поляризуемость аниона. При этом $(CH_3)N^+$ менее чем ион $Li^+$, способен поляризовать ассоциированный с ним анион. Вычислены активационные характеристики для $k_w, k_{OH}, k_{НГ}$, $k_{НГ}$ и $k_{OH}$. А. Штейнин

**6Б604. Потенциометрическое исследование диссоциации галловой кислоты.** Ramaiah N. A., Chaturvedi R. K. Potentiometric studies on the dissociation of gallic acid. «Proc. Indian Acad. Sci.», 1960, A51, № 4, 177—188 (англ.).—Потенциометрически определены константы ионизации и рассчитаны соответствующие теплоты и энтропии для водн. р-ров галловой к-ты при т-рах 30—80°. При 30° $pK = 4{,}38$, $\Delta H = 10{,}2$ *кдж/моль*, $\Delta S = -0{,}1185$ *кдж/моль*. Радиус аниона к-ты, рассчитанный по $\Delta H$, равен 0,78 A. Ю. Е

**6Б605. $pK_A$-величины и их структурная зависимость.** Götz Hansmerten. $pK_A$-Werte und ihre Strukturabhängigkeit. «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 5, Mitt. Dtsch. pharmaz. Ges., 1960, 30, № 5, 81—8 (нем.).—Кратко изложена теория к-т и оснований Лаури — Бренстеда, дана характеристика нескольких способов определения величин $pK_A$ и обсуждена связь величин $pK_A$ со строением органич. к-т. Отмечены особенности влияния структурных факторов (полярные группы, мезомерия, стерич. фактор, водородные мостики) на величины $pK_A$. Н. Хомутов

**6Б606. Хлористый бензоил как полярный растворитель. Часть V. Кондуктометрическое титрование в хлористом бензоиле.** Paul Ram Chand, Johar Joginder Singh, Singh Gurdev. Benzoyl chloride as a polar solvent. Part V. Conductometric titrations in benzoyl chloride. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, **37, № 4, 195—205** (англ.).—Методом кондуктометрич. титрования исследованы р-ции нейтр-ции между со

вокислотами: $TiCl_4$, $SnCl_4$, $ZrCl_4$, $TeCl_4$, $SbCl_5$, с одной стороны, и сольвооснованиями: пиридином, хинолином, α-, β-, γ-пиколинами и диметиланилином — с другой, в хлористом бензоиле как р-рителе. Электропроводность р-ров сольвокислот и сольвооснований и их нейтр-ция объясняются на основе ионизационного равновесия хлористого бензоила $C_6H_5COCl \rightleftarrows C_6H_5CO^+ + Cl^-$. Часть IV см. РЖХим, 1960, № 9, 34143.

Из резюме авторов

**6Б607. Применение неводных растворителей в неорганической химии.** Addison C. C. Use of non-aqueous solvents in inorganic chemistry. «Lect., Monogr. and Repts. Roy. Inst. Chem.», 1960, № 2, 25 pp., ill. (англ.).—Обзорный доклад. Библ. 71 назв.

**6Б608. Физико-химическое исследование растворов хлористого водорода в этиловом спирте.** Кудра О. К., Дорофеева Н. Г. «Изв. Киевск. политехн. ин-та», 1960, 29, 10—22.—Методом дифференцированной полярографии на твердых электродах (Кудра О. К. «Изв. Киевск. политехн. ин-та», 1952, **15**, 189), а также путем измерений вязкости, плотности и электропроводности изучены ~0,01—4,00 *M* р-ры HCl в этиловом спирте. Полученные данные показывают, что уд. электропроводность ϰ, плотность и вязкость увеличиваются с повышением конц-ии р-ров. По характеру изменения ϰ система отнесена к IV типу классификации Клочко — иррациональным системам с образованием частично диссоциирующего на компоненты соединения. Исследовано влияние т-ры на ϰ. Д. А.

**6Б609. Физико-химическое исследование растворов хлористого водорода в изобутиловом спирте.** Кудра О. К., Дорофеева Н. Г. «Изв. Киевск. политехн. ин-та», 1960, 29, 23—33.—Методами, примененными в предыдущей работе (см. реф. 6Б608), исследованы р-ры (0,02—6,82 *M*) HCl в изобутиловом спирте. Полученные кривые уд. электропроводности и вязкости отличаются большей кривизной, чем кривые в этиловом спирте, что указывает на большую степень комплексообразования в этих р-рах. Установлено наличие трех напряжений разложения, связанных с тремя разными катодными процессами. Д. А.

**6Б610. Физико-химическое исследование растворов хлористого водорода в изоамиловом спирте.** Кудра О. К., Дорофеева Н. Г. «Изв. Киевск. политехн. ин-та», 1960, **29**, 34—42.—Методами, примененными в двух предыдущих сообщениях (см. реф. 6Б608, 6Б609), исследованы 0,05—2,70 *M* р-ры HCl в изоамиловом спирте. На полученных методом дифференцированной полярографии *I — V*-кривых отмечено три напряжения разложения, третье напряжение можно отнести к разложению самого спирта, тогда второе будет характеризовать разложение продуктов присоединения HCl к р-рителю. Д. А.

**6Б611. Исследования концентрированных растворов электролитов. Вязкость.** Kume Taizo, Tanaka Mitsuru. Нихон кагаку дзасси, «J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 4, 534—539, A38 (японск., рез. англ.).—Измерены вязкости $\eta_r$ ряда р-ров электролитов конц-ий 0,1 *M* до насыщения при т-рах 25—60°. Дан график $\lg \eta_r / \lg \eta_r{}^s - s$, где $s$ — концентрационный параметр, равный $x/x_s$ ($x$ и $x_s$ — моляльности исследуемого и насыщенного р-ров соответственно), $\eta_r{}^s$ — относительная вязкость насыщ. р-ра. Найдено, что каждый электролит характеризуется своей кривой, независимой от т-ры, исключение составляют 1,1-валентные соли K. Дано видоизмененное ур-ние вязкости Джонса, где мол. конц-ия $c$ заменена $K^1c$, где $K^1$ — фактор, пропорциональный $K$ ($K$ — концентрационный эффект, найденный экспериментально).

Из резюме авторов

**6Б612. Растворимость, коэффициент активности и теплота растворения твердого ксенона в жидком аргоне.** Yunker W. H., Halsey G. D., Jr. The solubility, activity coefficient and heat of solution of solid xenon in liquid argon. «J. Phys. Chem.», 1960, **64**, № 4, 484—486 (англ.).—Путем определения давления насыщ. паров над системой исследованы жидкие р-ры Xe и Kr в Ar, а также твердый р-р Ar в Xe в температурном интервале 84,0—87,5°K. Найдено, что растворимость Xe в Ar равна 4,14—5,01 ± 0,03 мольных долей Xe, а парц. мол. теплота растворения Xe при бесконечном разбавлении равна 632 + 70 *кал/моль*. Хим. потенциал $\mu_{Xe} = \mu^0 + RT \ln n_{Xe} + \alpha(1 - n_{Xe})^2$, где $\alpha = 535 \pm 58$ *кал/моль*. Насыщ. р-ров Kr в Ar в области до 4,7% получить не удалось, $\alpha = 146 \pm 30$ *кал/моль*. Растворимость Ar в твердом Xe<0,5%.

Резюме авторов

**6Б613. О растворимости хлора в водных растворах хлоридов некоторых металлов.** Карапыш В. В., Семченко Д. П. «Тр. Новочерк. политехн. ин-та», 1960, 98, 173—182.—С помощью примененной ранее методики (РЖХим, 1957, № 8, 26161) определена растворимость хлора ($S$) в водн. р-рах LiCl, $SrCl_2$ и $BaCl_2$ при т-ре 10, 25, 35 и 50° и различных конц-иях ($c$) электролита. Величины $S$ уменьшаются с ростом $c$ и т-ры; при этом $S$ весьма слабо зависит от природы катиона соли, особенно в области малых $c$. Вычислены также значения фактора растворимости $f = S/S_0$, где $S_0$ — растворимость в чистой $H_2O$ при тех же условиях. Во всех случаях $f < 1$. А. Шейнин

**6Б614. Растворимость $Cs_2UCl_6$, $Cs_2UO_2Cl_4$ и $Cs_2PuCl_6$ в соляной кислоте.** Kooi J., Weisskopf E., Gruen D. M. Solubilities of $Cs_2UCl_6$, $Cs_2UO_2Cl_4$ and $Cs_2PuCl_6$ in hydrochloric acid. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, **13**, № 3-4, 310—312 (англ.).—Определена при комнатной т-ре растворимость $Cs_2UCl_6$ и $Cs_2UO_2Cl_4$ в HCl (1,0—12 *M*); при т-ре 25° определена растворимость в HCl (5,80—12,08 *M*) $Cs_2PuCl_6$. Конц-ия равновесных р-ров определялась хим. анализом (U, Cl) или путем измерения активности (Pu). Результаты приведены в таблицах. Обсуждена возможность использования $Cs_2UCl_6$ и $Cs_2PuCl_6$ в качестве исходных материалов для получения металлич. U и Pu.

В. Рабинович

**6Б615. Определение растворимости двойных сульфатов циркония и плутония в насыщенных растворах сульфата калия с применением радиоактивных индикаторов.** Боброва В. Н. «Радиохимия», 1960, 2, № 3, 364—368.—Двойные сульфаты K и Pu и K и Zr выделялись из р-ров нитратов Pu или Zr и $K_2SO_4$. Состав комплексов отвечает ф-лам в случае Pu — $K_4Pu(SO_4)_4$ (I), в случае Zr через 52 часа после осаждения (при перемешивании) — $K_2Zr(SO_4)_3$ (II). Величина растворимости определялась измерением α-активности единицы объема насыщ. р-ра двойной соли; для определения растворимости II применялся $Zr^{95}$. Растворимость II определялась также весовым методом. Равновесие между твердой фазой I и насыщ. р-ром в $K_2SO_4$, в 0,5 н. $HNO_3$ устанавливается за 10 час. и величина растворимости (в *M*) составляет $1{,}9 \cdot 10^{-5}$. Равновесие между твердым II и его насыщ. р-ром в $K_2SO_4$ в 0,5 н. $HNO_3$ устанавливается за 7 час. и величина растворимости равна $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Н. Рябцев

**6Б616. Состав и растворимость оксинатов церия.** Коренман И. М., Туманов А. А., Сорокина В. М. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 4, 580—582.—Исследован состав оксинатов $Ce^{3+}$ и $Ce^{4+}$. Показано, что $Ce(C_9H_6ON)_3$ легко окисляется в $Ce(C_9H_6ON)_4$. Определена растворимость $Ce(C_9H_6ON)_4$ в ацетатных буферных смесях с различными значениями pH. Вычислено произведение растворимости этого соединения ($9 \pm 6 \cdot 10^{-31}$.

Резюме авторов

**6Б617. Определение растворимости и молекулярного состояния хлористого алюминия в бензоле.** Nagy Ferenc, Dobis Ottó, Litván Gábor, Tóth István. Vízmentes alumíniumklorid oldhatóságának

és molekuláris állapotának meghatározása benzolban. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 4, 134—137 (венг.; рез. нем.).—Методом изотермич. дистилляции проведено определение мол. веса хлористого алюминия в безводн. бензоле и показано, что состав изученного соединения отвечает ф-ле $Al_2Cl_6$. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными другими методами (РЖХим, 1957, № 2, 3753).

Резюме авторов

**6Б618. Об ионной структуре чистого расплавленного криолита. II. Исследование диаграммы равновесия двойной системы криолит — $AlF_3$. III. Несоответствие различных схем возможной диссоциации (кроме одной) диаграмме равновесия. IV. Соответствие схемы $AlF_6^{3-} \rightleftarrows AlF_4^- + 2F^-$ опытной диаграмме.** Rolin Maurice. Sur la structure ionique de la cryolithe pure fondue. II. Détermination expérimentale du diagramme binaire cryolithe, $AlF_3$. III. Incompatibilité des différents schémas de dissociation possibles (sauf un) avec le diagramme expérimental. IV. Compatibilité du schéma $AlF_6^{3-} \rightleftarrows AlF_4 + 2F^-$ avec le diagramme experimental. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 4, 671—677; 677—681; 681—685 (франц.)— *II.* Методами термич. анализа и рентгенографическим изучена диаграмма плавкости системы $AlF_3$ — криолит (синтетич. $Na_3AlF_6$ (I), т. пл. 1009°, или природный, т. пл. 1006°; в последнем случае вносились поправки на влияние примесей). Перитектике хиолит — I отвечает 30,25% $AlF_3$ и т-ра 729,5°; эвтектике I — $AlF_3$ соответствует 38,5% $AlF_3$ и 684°. Образования $NaAlF_4$ не обнаружено.

*III.* Дан обзор теорий диссоциации расплавленного I. Пользуясь теорией ионных р-ров Темкина, автор показывает, что гипотезы о диссоциации по ур-ниям $AlF_6^{3-} \rightleftarrows Al^{3+} + 6F^-$, $2AlF_6^{3-} \rightleftarrows Al_2F_{11}^{5-} + F^-$ и $2I + 5F^- \rightarrow Al_2F_{11}^{5-}$, а также $AlF_6^{3-} \rightleftarrows AlF_5^{2-} + F^-$ и $AlF_3 + 2F^- \rightarrow Al_5^{2-}$ не соответствуют установленному экспериментально действию $AlF_3$ на т-ру плавления I.

*IV.* Экспериментально исследованная диаграмма состояния системы $AlF_3$ — I согласуется с р-циями $Na_3AlF_6 \rightarrow 3Na^+ + AlF_6^{3-}$ и $AlF_6^{3-} \rightleftarrows AlF_4^- + 2F^-$, предложенными Грейтхеймом (Grojtheim K. Contribution to the theory of aluminium electrolysis. Thése. Trondheim, 1956; РЖХим, 1960, № 9, 33986. Степень диссоциации $AlF_6^{3-}$ в чистом I равна ~0,44, константа диссоциации ~0,177; гипотетич. т-ра плавления I без его диссоциации $T_0$ ~ 1575°K. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 20, 80510.

И. Рысс

---

См. также: Растворимость 6Б403, 6Б410, 6Б432, 6Б437, 6В43, 6В44. Термодинамика р-ров 6Б388. Дипольные моменты 6В154, 6Б156, 6Ж3, 6Ж4. Структура р-ров 6Б124, 6Б147, 6Б158, 6Б169, 6Б170. Электропроводность р-ров 6Б439. Кислотно-основные равновесия 6В64. Сольволиз 6Б440, 6Б477, 6Б478, 6Б482, 6Ж10, 6Ж17—6Ж19.

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

**6Б619. Плотность и электропроводность расплавов. Ce — $CeCl_3$.** Mellors G. W., Senderoff S. The density and electric conductance of the molten system cerium — cerium chloride. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 3, 294—300 (англ.).—В продолжение работы (РЖХим, 1958, № 23, 76802) измерялись плотность ρ и электропроводность (Э) в системе Ce — $CeCl_3$ во всем интервале составов от чистой соли до почти насыщ. р-ра (8 мол. % Ce) при т-рах от т-ры плавления $CeCl_3$ до 950°. Для чистого $CeCl_3$ ρ = 3,216 *г/см³* при 850°. При добавлении 0,3 мол. % Ce ρ уменьшается на 1,5%, после чего наблюдается почти линейное возрастание ρ до 3,287 (при 8 мол.% Ce). Уд. и эквивалентная Э $CeCl_3$ при 850° составляет 0,96 *ом⁻¹см⁻¹* и 24,54 *ом⁻¹см²*. При добавлении 0,63 мол. % Ce происходит резкое увеличение Э, а далее значительно более медленное возрастание Э. Существенное увеличение ρ и Э при небольших добавках Ce объяснено наличием свободных электронов, образующихся по р-ции $Ce \rightarrow Ce^+ + e$. С увеличением конц-ии Ce подвижность электронов быстро уменьшается. Из резюме авторов

**6Б620. Оценка стандартных окислительных потенциалов.** Csányi László. Estimating standard oxidation potentials. «J. Chem. Educ.», 1960, 37, № 3, 147—148 (англ.).—Предложен графич. метод определения стандартных потенциалов ($E^0$), отвечающих различным степеням окисления данного элемента, основанный на линейной зависимости между $E^0$ и суммой степеней окисления этого элемента, принимающих участие в равновесии. Г. Тедорадзе

**6Б621. Сравнение рядов напряжений в различных растворителях. II.** Koepp H.-M., Wendt H., Strehlow H. Der Vergleich der Spannungsreihen in verschiedenen Solventien. II. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 4, 483—491 (нем.).—Рассматриваются свойства ряда окислительно-восстановительных систем с точки зрения возможности их использования в качестве стандартной системы в различных р-рителях. Практически не зависящими от свойств р-рителя оказались потенциалы *E* системы ферроцен — ион ферроциния и аналогичной системы для Co. Различие *E* этих систем в ряде р-рителей ($H_2O$, $CH_3OH$, ацетонитрил, формамид), а также различие *E* этих систем и исправленных *E* рубидия, предложенных ранее в качестве стандарта потенциала (Плесков В. А. «Успехи химии», 1947, 16, 254), находятся в пределах ошибок опыта. Определение *E* $Ag^+$ в смесях $H_2O$ — ацетонитрил, относительно принятого за стандартный окислительно-восстановительного *E* ферроцена показало, что, в соответствии с ранее полученными результатами потенциометрич. титрования (РЖХим, 1958, № 22, 73384), $Ag^+$ преимущественно сольватируется ацетонитрилом. Сообщение I см. Strehlow H., Elektrochem., 1952, 56, 827.

Б. Каплан

**6Б622. Влияние поляризующей способности катионов цезия, магния, кальция, стронция и лантана на их специфическую адсорбцию в плотной части двойного электрического слоя.** Minc Stefan, Brzostowska Maria. Wpływ zdolności polaryzującej kationów cezu, magnezu, wapnia, strontu i lantanu na możliwość ich adsorpcji specyficznej w wewnętrznym obszarze podwójnej warstwy elektrycznej. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 3-4, 1109—1117 (польск.; рез. русск., англ., нем.).—Измерена дифференциальная емкость (*c*) на Hg-электроде при 1000 *гц* и 25° в 0,1 и 0,05 н. р-рах хлоридов Cs, Mg, Ca, Sr и La в воде и $CH_3OH$. Из сопоставлений *c* при постоянной катодной поляризации для р-ров 0,05 н. и 0,1 н. авторы заключают, что из исследуемых катионов специфич. адсорбцией обладает катион $Cs^+$. Специфич. адсорбция соответствует малой поляризующей способности катиона и отчетливее проявляется в р-рах $CH_3OH$, чем в воде.

Б. Дамаскин

**6Б623. Определение точек нулевого заряда на амальгаме таллия методом измерения дифференциальной емкости.** Богуславский Л. И., Дамаскин Б. Б. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 9, 2099—2109 (рез. англ.).—Описана методика измерения емкости двойного слоя (*C*) на капельном электроде из амальгамы Tl. Приведена схема электронного реле для автоматич. регистрации времени от момента отрыва капли до момента баланса моста. Определены *C* для амальгам Tl (с содержанием Tl от 0,01 до 40%) в 0,9; 0,1; 0,01 и 0,002 н. р-рах NaF и KCl при 50—10 000 *гц*. Минимум *C* в разб. р-рах NaF совпадает с точкой нулевого заряда (ТНЗ) для 400%-ной амальгамы и лежит

отрицательнее ТНЗ для более разб. амальгам, что объяснено маскирующим влиянием псевдоемкости. Показано, что теория двойного электрич. слоя при отсутствии специфич. адсорбции (РЖХим, 1956, № 6, 15706) применима к электродам из 40%-ной амальгамы Tl.
Б. Дамаскин

**6Б624. Взаимодействие между медью и растворами додецилсульфата натрия в присутствии воздуха.** Cuming B. D., Schulman J. H. The interaction between copper and sodium dodecyl sulphate solutions in the presence of air. «Austral. J. Chem.», 1960, **13**, № 2, 236—243 (англ.).—Измерялось кол-во додецилсульфата Na (I), извлекаемого из р-ра при взаимодействии с тонким порошком воздушно-окисленной Cu при различных pH. Мономолекулярная емкость Cu-порошка определялась по величине адсорбции Kr (—195°) и стеариновой к-ты. Методика описана ранее (РЖХим, 1960, № 12, 46487). При pH < 4 в присутствии $O_2$ окисная пленка ($Cu_2O$) растворяется с образованием ионов $Cu^{2+}$; одновременно происходит осаждение I, возможно, в виде основной соли Cu(2+). При pH > 4 наблюдается также адсорбция I. В интервале pH 6—8,5 осаждение мало, а адсорбция значительна (условие, благоприятное для проведения флотации). При дальнейшем увеличении pH адсорбция падает.
А. Чемоданов

**6Б625. Влияние ингибиторов на электрокристаллизацию.** Fischer H. Wirkungen der Inhibitoren bei der Elektrokristallisation. «Electrochim. acta», 1960, **2**, № 1-3, 50—91. Discuss., 91—96 (нем.; рез. англ.).— Обзор. Библ. 56 назв.

**6Б626. Поведение хлоридов меди на ее амальгамах при электролизе.** Драчевская Р. К., Лукина А. Г. «КазССР Ғылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. хим.», 1959, вып. 2(16), 75—80 (рез. каз.).—Изучалась катодная поляризация Cu-амальгам (1; 2 и 4 *М* Cu) в р-рах $CuSO_4$ и $CuCl_2$ (0,01 *М* при 20, 40 и 65°; 0,02 и 0,05 *М* при 20°), содержащих соответственно 1 н. $H_2SO_4$ или 1 н. HCl при перемешивании амальгамы и р-ра в атмосфере $CO_2$. Потенциал разряда ионов $Cu^{2+}$ в хлоридных р-рах отрицательнее, чем в сульфатных, а предельный ток в р-рах $CuCl_2$ значительно больше, чем в р-рах $CuSO_4$. Полученные данные подтверждены полярографически с амальгамным капельным электродом. Различие предельных токов в изученных электролитах объяснено более высоким коэф. диффузии $Cu^{2+}$ в хлоридных р-рах и различной концентрационно-диффузионной поляризацией для разных комплексно-гидратированных ионов.
В. Штерн

**6Б627. Поляризация при электроосаждении никеля, кобальта и железа на твердом и жидком катоде.** Попков А. П., Климасенко Н. Л., Ваграмян А. Т. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 8, 1741—1744 (рез. англ.).—Изучено изменение потенциала выделения Ni, Co и Fe из р-ров их сульфатов при переходе от твердой поверхности одноименного электрода к жидкой поверхности Hg-электрода. Показано, что на Hg-электроде потенциал выделения Ni, Co и Fe значительно увеличивается по сравнению с потенциалом выделения их на одноименных твердых электродах. По степени затруднения выделения на Hg-электроде металлы располагаются в ряд: Ni < Co < Fe. Увеличение потенциала выделения на Hg-электроде объясняется выделением металлов на чужеродной подкладке, требующим дополнительной затраты энергии. Показано, что задержку разряда ионов Ni, Co и Fe нельзя объяснить на основании представлений о величине и знаке заряда поверхности катода (РЖХим, 1957, № 11, 37281).
З. Соловьева

**6Б628. К механизму электроосаждения хрома.** Памфилов А. В., Лопушанская А. И. «Укр. хим. ж.», 1960, **26**, № 4, 461—465.—Для выяснения условий образования и роли катодной пленки при электровосстановлении $CrO_3$ применен метод измерения емкости *C* электрода (при $10^{-5}$ *гц*) и метод меченых атомов. При наложении отрицательного потенциала φ в р-рах 1 *М* $CrO_3$ *C* для Pt-, Cr- и Hg-электродов снижается примерно до +0,2 *в*; при более отрицательных φ (до —0,6 *в*) *C* почти не изменяется и составляет 8—9 *μф/см²*. Это значение *C* не изменяется при введении в р-р добавок $H_2SO_4$ (2 *г/л*), что указывает, по мнению авторов, на наличие поверхностной пленки на катоде как в присутствии, так и в отсутствие $H_2SO_4$. Низкие значения *C* наблюдаются и при тех φ, при которых в присутствии $H_2SO_4$ происходит восстановление $CrO_3$. При замене постоянного поляризующего тока на ток переменного направления, когда анодная составляющая должна разрушать катодную пленку, *C* остается низкой в том случае, если режим тока переменного направления способствует увеличению выхода по току Cr (РЖХим, 1960, № 24, 97227). При условиях же, способствующих уменьшению выхода по току, *C* увеличивается. На этом основании высказывается мнение, что пленка на поверхности катода не препятствует процессу электроосаждения Cr, а может способствовать ему. На основании опытов с Cr(6+) сделан вывод, что металлич. Cr образуется, по-видимому, при участии ионов Cr, входящих в состав пленки.
З. Соловьева

**6Б629. К методике исследований внутренних напряжений в гальванических покрытиях.** Санжаровский А. Т. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 9, 2115—2118 (рез. англ.).—Обсуждается влияние наводороживания катода, вызывающего его искривление вследствие неравномерного распределения конц-ии водорода по толщине катода, на результаты измерения внутренних напряжений (ВН) электролитич. осадков методом гибкого катода (РЖХим, 1960, № 19, 76631). Рассматриваются возможные случаи искривления плоского катода, обусловленные совместным действием наводороживания и ВН. Для определения ВН методом гибкого катода рекомендуется производить предварительное насыщение его водородом.
З. Соловьева

**6Б630. Анодное окисление цинка и кадмия в водных растворах.** Sorensen D. T., Davidson A. W., Kleinberg J. The anodic oxidation of zinc and cadmium in aqueous solution. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, **13**, № 1-2, 64—72 (англ.).—Результаты изучения анодного окисления Zn и Cd в атмосфере $N_2$ в р-рах NaCl, KCN, $Na_2SO_4$, $K_2CrO_4$, $KClO_3$ и $NaNO_3$ и некоторых смешанных р-рах выражены в виде значений начальной средней валентности $V_i$ ионов, переходящих в р-р (РЖХим, 1955, № 3, 3512; 1956, № 23, 74526, 74527). В большинстве экспериментов кол-во пропущенного электричества составляло примерно 0,001 *фарадей*, для Zn плотность тока была 0,1 *а/см²*, для Cd 0,05 *а/см²*. Для Zn $V_i$ как при обычной т-ре, так и при 90° равно или очень близко к 2 в 0,2 *М* р-рах NaCl, KCN, $Na_2SO_4$, $K_2CrO_4$ и в 5 *М* NaCl, для Cd — также в 0,2 *М* $KClO_3$. В р-рах $NaNO_3$ для Zn и Cd и в 0,2 *М* $KClO_3$ для Zn $V_i$ заметно меньше двух. Для Cd при увеличении конц-ии (*c*) $NaNO_3$ $V_i$ уменьшается от 1,55 при $c = 0{,}2$ *М*, до 1,37 при $c = 5$ *М*. В 0,2 *М* $NaNO_3$ для Zn $V_i$ уменьшается от 1,94 до 1,3 при увеличении т-ры от 30 до 90°, для Cd это изменение меньше. Высказано предположение о двухступенчатом механизме анодного окисления двухвалентных металлов, с возможностью протекания второй стадии — окисления однозарядного иона металла — по двум конкурирующим р-циям: $M^+ \rightarrow M^{2+} + e$ (на аноде) и $M^+$ + окислитель $\rightarrow M^{2+}$ (в р-ре); этот вывод подтверждается удовлетворительным совпадением значений $V_i$, определенных из потери веса анода и из кол-ва восстановленного в-ва в анолите в опытах с 0,2 *М* $NaNO_3$ для Zn и Cd и с 0,2 *М* $KClO_3$ для Zn.
Г. Будов

**6Б631. Об электродных реакциях на активном, пассивном и транспассивном хроме.** Weidinger H., Lange E. Über Elektrodenreaktionen am aktiven, passiven und transpassiven Chrom. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 4, 468—477 (нем.).—Исследовалось электрохим. поведение термич. Cr в р-рах $H_2SO_4$, KOH и $H_2SO_4$ + + $NaClO_4$ при pH 0—14 и 25° путем снятия стационарных потенциостатич. и прерывистых гальваностатич. кривых. Приводятся теплоты образования и стандартные потенциалы ($\varphi^0$) для электродных р-ций (ЭР), возможных в системе Cr — водн. электролит, а также зависимость равновесных потенциалов наиболее важных ЭР от активности потенциалопределяющих ионов. Сопоставление этих данных с полученными результатами приводит авторов к выводу, что на активном Cr протекают ЭР: $H^+ + e \rightarrow {}^1/_2H_2$ ($\psi^\circ = 0$ *в*); $ICr^{2+} \rightarrow IICr^{2+}$ ($\varphi^0 = -0{,}91$ *в*); $ICr^{2+} + 2H_2O \rightarrow Cr(OH)_2 + 2H^+$ ($\varphi^0 = -0{,}59$ *в*), где I — металл, II — р-р. Для стационарного $\varphi$ получено соотношение $\varphi$ = от —0,4 до —0,06 pH. Показано, что образование $Cr(OH)_2$ на поверхности электрода возможно без насыщения приэлектродного слоя ионами Cr. Пассивация Cr наступает при $\varphi$ = —0,31—0,06 pH *в* и обусловлена протеканием ЭР $Cr(OH)_2 + H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 + H^+ + e$ ($\varphi^0 = -0{,}36$ *в*). Показано, что в некоторых случаях пассивации Cr по этой ЭР может предшествовать самопроизвольная пассивация: $Cr(OH)_2 + H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 + {}^1/_2H_2$. Пассивирующая пленка представляет собой двойной гидроокисный слой $Cr(OH)_2 \cdot Cr(OH)_3$. Нарушение пассивного состояния при высоких положительных $\varphi$ (транспассивация) объяснено хорошей растворимостью в водн. р-рах $CrO_3$, образующейся в результате окисления пассивирующей пленки по ЭР $Cr(OH_3) \rightarrow CrO_3 + 3H^+ + 3e$ ($\psi^0 = +1{,}24$ *в*). В. Княжева

**6Б632. Электрохимическое поведение никеля в серной кислоте в присутствии различных окислителей.** Kolotyrkin Ja. M., Bune N. Ja. Das elektrochemische Verhalten von Nickel in Schwefelsäure in Anwesenheit verschiedener Oxydationsmittel. «Z. phys. Chem. (DDR)», 1960, 214, № 5-6, 264—279 (нем.).—Исследована зависимость скорости растворения $V$ и потенциала $\varphi$ Ni-электрода от конц-ии $C$ различных окислителей ($Fe^{3+}$, $Ce^{4+}$, $MnO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, $H_2O_2$) в 1,0 н. $H_2SO_4$. Увеличение $C$ сопровождается возрастанием $V$ по линейному закону, причем данные для всех исследованных окислителей хорошо укладываются на одну и ту же прямую. Одновременно наблюдается смещение $\varphi$ в положительную сторону ($(\partial\varphi/\partial \lg C) = 0{,}040$ *в*). Эти линейные соотношения сохраняются до некоторой критич. конц-ии $C_к$ (0,01 *г-экв/л*) и, следовательно, до некоторого $\varphi_к$ (+0,120 *в* по н. в. э.) и $V_к$ ($6 \cdot 10^{-3}$ *г/см² час*). Дальнейшее увеличение $C^к$ ($C > C_к$) сопровождается уменьшением $V$ и более значительным смещением $\varphi$ в положительную сторону. В этом случае ход кривых $\lg V$, $\lg C$) и ($\varphi$, $\lg C$) зависит от природы окислителя. Сопоставлены зависимости ($\lg V$, $\varphi$), найденные в р-рах различных окислителей ($\varphi$ задавался путем изменения $C$) с потенциостатич. поляризационной кривой, полученной при анодной поляризации Ni в чистой 1,0 н. $H_2SO_4$. Обнаружено хорошее соответствие результатов, рассмотрение которых показывает, что при $C < C_к$ растворение осуществляется в активном состоянии, причем процесс лимитируется диффузией окислителя к поверхности Ni; при $C > C_к$ скорость восстановления окислителя лимитируется истинной кинетикой р-ции, в этом случае в зависимости от $\varphi^0$ окислительно-восстановительной системы, ее тока обмена и характера зависимости скорости восстановления окислительной компоненты от $\varphi$, Ni принимает значения $\varphi$, соответствующие либо области максим. запассивированности ($Fe^{3+}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $H_2O_2$), либо области перепассивации ($MnO_4^-$, $Ce^{4+}$). Показано, что исследованные окислители не принимают непосредственного участия в образовании пассивирующего слоя. Роль окислителя сводится к деполяризации электрода и изменению $\varphi$. $V$ определяется величиной $\varphi$ и не зависит от способа, которым он реализуется. Сделаны выводы относительно эффективности пассивирующего действия окислителей различной природы. В. Княжева

**6Б633. Значение потенциала для анодного образования окисных пленок на никеле. Сообщение I. К вопросу о потенциале электрода Ni/NiO в водном растворе.** Okamoto Go, Sato Norio. «Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals», 1960, 24, № 3, 179—183 (японск.; рез. англ.).—Теоретически рассмотрены вопросы о хим. и электрохим. потенциалах электронов и ионов на границах и в объеме фаз для электрода $Ni|NiO|H_2O$. Равновесный потенциал $E_a$ р-ции $Ni + H_2O \rightarrow NiO + 2e + 2H^+$ определяется суммой равновесных гальвани-потенциалов на границах фаз $Ni|NiO$ и $NiO|H_2O$. В случае компактной пленки NiO при постоянной силе анодного тока происходит движение ионов $Ni^{2+}$ через пленку вследствие выравнивания разности потенциалов между границами фаз $Ni|NiO$ и $NiO|H_2O$. Н. Бардина

**6Б634. Анодное окисление циркония.** Розенфельд И. Л., Ланцева Е. Н., Калинина Е. И. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 5, 995—1003 (рез. англ.).—Исследовано анодное окисление Zr различной степени чистоты в р-рах боратов $(NH_4)_3BO_3$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), карбонатов ($Na_2CO_3$, $(NH_4)_2CO_3$), $Na_3PO_4$, а также $HNO_3$, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, $H_3BO_3$. О характере и свойствах образующихся пленок авторы судят по изменению во времени напряжения на клеммах ванны ($V$) при прохождении через нее тока постоянной плотности (0,5—3 *ма/см²*). Вскоре после начала анодирования (20—30 мин.) $V$ достигает максим. значения, которое затем несколько снижается (пробои пленки, свечение) или остается постоянным. Толщина толстых пленок определялась весовым методом, тонких — по цветам интерференции, в некоторых случаях использован металлографич. метод. Оценена пористость пленки. Толщина пленки зависит от продолжительности анодирования, состава среды, чистоты металла и составляет при $V$(макс.) в р-рах $H_3PO_4$ 0,4—0,5, $H_2SO_4$ 0,25 и в конц. $HNO_3$ 15 μ. В р-рах солей, особенно боратов и карбонатов, обнаружена высокая (80—90%) эффективность тока (отношение тока, идущего непосредственно на образование окисла, ко всему току, прошедшему через ячейку). Предложены составы электролитов и режимы анодного окисления Zr для получения окисных пленок, обладающих высокой эластичностью и хорошим сцеплением с металлом. В. Княжева

**6Б635. Электролитическое образование и растворение окисных слоев на платине.** Laitinen H. A., Enke C. G. The electrolytic formation and dissolution of oxide films on platinum. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 9, 773—781 (англ.).—Потенциостатически изучалась кинетика накопления поверхностных окислов (ПО) на гладком Pt-электроде в 1 н. $HClO_4$ в атмосфере $N_2$, при анодной поляризации при различных потенциалах $\varphi_a$ от 1,15 до 1,65 *в* (н. в. э.). Кол-во ПО определялось методом кривых заряжения. Вначале наблюдается быстрый рост ПО; замедление скорости накопления ПО после начального периода приписывается протеканию дополнительных медленных процессов на электроде. После выключения потенциостата во всех случаях наблюдается спад потенциала до 0,85—0,95 *в* независимо от значения $\varphi_a$; за первую минуту кол-во ПО почти не меняется, в то время как за это же время $\varphi$ падает от 0,2 до 0,3 *в*. Предполагается, что $\varphi$ контролируется не ПО, а процессом выделения $O_2$, причем замедленный спад $\varphi$ обусловлен медленной диффузией атомарного кислорода от поверхности внутрь электрода. К такому же выводу авторы приходят, исходя из анализа ха-

рактера кривой зависимости кол-ва ПО от $\varphi_a$. На кривых зависимости тока от времени $t$ поляризации при различных $\varphi_a$ вначале наблюдается быстрый спад, который затем переходит в медленный. На кривой зависимости емкости электрода $c$ от $\varphi$ наблюдается рост $c$ от 20 до 60 *мф/см²* при $\varphi = 1{,}25$ *в*. $c$ линейно растет с увеличением кол-ва ПО от 20 до 60 *мф/см²*. При дальнейшем увеличении ПО $c$ не меняется. Зависимость $c$ от кол-ва ПО, завышенные значения $c$ и независимость $c$ от $\varphi$ (при изменении на 200 *мв*) и от ионной силы р-ра объясняется наличием на поверхности полярных групп (диполей) типа $Pt^+...O^-$, $Pt^+...OH$ или $Pt^+...OH_2$. Предложен механизм образования ПО и р-ции выделения $O_2$, согласно которому первой стадией является адсорбция ОН-радикалов, а лимитирующей стадией является разряд кислородсодержащих радикалов, образующихся на поверхности электрода. Г. Гочалиев

6Б636. **Электрохимическое и фотоэлектрохимическое поведение кремниевого электрода.** Изидинов С. У., Борисова Т. И., Веселовский В. И. «Докл. АН СССР», 1960, **133**, № 2, 392—395.—Исследовалось электрохим. и фотоэлектрохим. поведение *n*- и *p*-Si, предварительно обработанных в горячей КОН, смеси ($HF + HNO_3$) (*а*) или механич. шлифованием (*б*), в 0,01—10 н. КОН. Для *n*- и *p*-Si ход изменения потенциала $\varphi$ со временем для случаев *а* и *б* в 10 н. КОН одинаков. Через 3—3,5 часа после погружения электрода в р-р $\varphi$ принимает стационарное значение $\varphi_c$ в —300 — —350 *мв*. В случае *б* наблюдается уменьшение во времени тока саморастворения от $(5—6) \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ *а/см²*. На анодных поляризационных кривых (АПК) для случая *б* имеется максимум. В условиях стационарного травления максим. ток, необходимый для пассивации электрода, значительно ниже, чем для свежепогруженного электрода. АПК для *n*- и *p*-Si одинаковы. Измерения скорости выделения $H_2$ ($V$) одновременно со снятием АПК показывают, что на $V$ практически не влияет сдвиг $\varphi$ на 230 *мв* (*n*-Si) и 420 *мв* (*p*-Si) в анодную сторону. Выделение $H_2$ прекращается в области $\varphi$ максимума АПК. Катодная поляризация (КП) до —1,0 и —1,5 *в* (*p*-Si) и —0,6 *в* (*n*-Si) почти не влияет на $V$; при КП *n*-Si токи на один — полтора порядка больше, чем для *p*-Si, и соизмеримы с токами саморастворения ($10^{-3}$ *а/см²*). В процессе травления меняется фотогальванич. активность $\Delta V_c$ системы. Для *p*-Si в случае *б* при стационарном травлении $\Delta V_c$ растет от нуля до +600 *мв*, а для *n*-Si — не превышает 10—15 *мв*. При уменьшении конц-ии КОН $\Delta V_c$ для *p*-Si уменьшается, а для *n*-Si растет. Различие в $\Delta V_c$ для *n*- и *p*-Si связано с различным распределением скачка $\varphi$ на границе Si — раствор. При облучении $V$ практически не меняется. В р-рах $H_2SO_4$ практически отсутствует саморастворение, АПК не проходят через максимум и $\varphi_c$ положительны. Г. Гочалиев

6Б637. **Электрохимические и фотоэлектрохимические процессы на германии *p*- и *n*-типа в области катодной поляризации.** Лазоренко-Маневич Р. М., Аладжалова Н. А., Веселовский В. И. «Докл. АН СССР», 1960, **133**, № 3, 620—623.—Исследовались электрохим. и фотоэлектрохим. параметры *p*- и *n*-Ge с различными уд. сопротивлениями при катодном выделении $H_2$ в 1 н. р-рах КОН и $H_2SO_4$. Для *p*-Ge (в отличие от *n*-Ge) при больших плотностях тока $i$ наблюдается изгиб на кривой ($\eta$, $\lg i$), связанный с диффузионной задержкой по электронам. Для *p*-Ge кривая ($\eta$, $t$), снятая при $i = 10$ *ма/см²*, имеет максимум, форма и высота которого сильно зависят от состояния поверхности электрода; максимум исчезает при наличии окисной пленки. Появление максимума объяснено накоплением водорода на поверхности *p*-Ge при катодной поляризации. При действии оптич. излучения на восходящей ветви кривой ($\eta$, $t$) наблюдается резкое снижение $\eta$, а на нисходящей ветви — рост $\eta$; эти явления объяснены фотодесорбцией водорода при действии света. После кратковременной катодной поляризации фотоэффект на *p*-Ge почти исчезает или даже меняет знак, а на *n*-Ge резко увеличивается. Эти эффекты также связываются с наличием водорода на поверхности электрода. Г. Гочалиев

6Б638. **Влияние некоторых сульфоксидов на перенапряжение водорода на Hg-электроде.** Ostrowski Zbigniew. Der Einfluß einiger Sulfoxyde auf die Wasserstoffüberspannung an der Hg-Elektrode. «Werkstoffe und Korrosion», 1960, **11**, № 7, 417—420 (нем.; рез. англ., франц.).—При 25° в р-рах чистой 1 н. $H_2SO_4$ и с добавками различных диалкил-, алкилбензил и дибензилсульфоксидов ($1—3 \cdot 10^{-4}$ *M*) сняты поляризационные кривые на стационарном Hg-катоде в интервале потенциалов $\varphi$ от —0,4 до —1,2 *в* (н. в. э.). Зависимости ($\varphi$, $\lg i$) состоят для симметричных сульфоксидов из трех и для несимметричных сульфоксидов — из четырех линейных участков, отделенных зонами резкого изменения $\varphi$. Нижний участок кривой ($\varphi$, $\lg i$) в р-рах, содержащих сульфоксид, лежит ниже соответствующей кривой для чистой $H_2SO_4$. Величина снижения перенапряжения водорода, отвечающего этому участку, зависит от природы сульфоксида и находится в определенном соответствии с ранее установленным ингибирующим действием данного сульфоксида на коррозию Fe (РЖХим, 1960, № 15, 61784). Второй участок кривой ($\varphi$, $\lg i$) для всех сульфоксидов совпадает с кривой ($\varphi$, $\lg i$) для чистой $H_2SO_4$. Третий (верхний) участок в р-рах симметричных сульфоксидов и четвертый (верхний) участок в р-рах несимметричных сульфоксидов лежат выше кривой ($\varphi$, $\lg i$) для р-ра $H_2SO_4$. Не обнаружено какой-либо связи между $\varphi$ этих участков и величиной ингибиторного действия сульфоксидов. Н. Хомутов

6Б639. **Исследование зависимости перенапряжения водорода на алюминии от состояния его поверхности и концентрации кислоты.** Дьяков А. А., Костоусова Т. И. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 7, 1610—1615 (рез. англ.).—Исследовано влияние на перенапряжение ($\eta$) выделения $H_2$ на Al состояния поверхности электрода (активное и пассивное), характера атмосферы над электролитом и конц-ии ($c$) HCl (0,05—6,0 н.). Поляризационные кривые снимались от высоких плотностей тока $i$ к низким. При $i = 10^{-2}$ *а/см²* при изменении $c$ от 0,05 до 0,5 н. $\eta$ уменьшается на 0,09 *в*, а с изменением $c$ от 0,5 до 5,0 н.— на 0,45 *в*. Стационарный потенциал ($E$) с ростом $c$ смещается в отрицательную сторону, ток саморастворения Al возрастает. В 0,5 н. HCl коэф. наклона графика ($\eta$, $\lg i$) составляет $b = 0{,}27$ *в*. $\eta$ на незачищенной поверхности в атмосфере воздуха ниже, чем на зачищенном электроде, а $E$ сдвинут в положительную сторону. Г. Тедорадзе

6Б640. **О процессе выделения водорода на хромовом катоде.** Вишомирскис Р. М, Дериш Л. Х. В сб. «Вопр. теории хромир. Вильнюс, Госполитиздат ЛитССР», 1959, 81—90. Дискус., 177—191.—Изучался процесс разряда ионов $H^+$ на Cr-катоде в р-рах, содержащих различные кол-ва $H_2SO_4$, HCl, KJ, HBr и $H_3PO_4$. Установлено, что перенапряжение водорода в 0,5 н. HCl несколько выше, чем в 0,5 н. $H_2SO_4$, что объяснено адсорбцией ионов $Cl^-$, снижающих энергию адсорбции водорода. На осциллографич. кривых изменения потенциала Cr-электрода во времени при включении катодного тока ($i = 10$ *ма/см²*) в р-рах HCl, HBr и $H_2SO_4$ наблюдается максимум, высота которого зависит от величины $i$ и от времени, в течение которого электрод находился в р-ре без тока. Этот эффект объяснен активирующим действием выделяющегося водорода на пассивированную поверхность Cr-катода. Н. М.

6Б641. **Перенапряжение водорода на монокристаллическом кадмии.** Piontelli Roberto, Peraldo Bicelli Luisa, La Vecchia Aurelio. Sovratensione di idrogeno su monocristalli di cadmio. «Atti. naz.

Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur.», 1960, **28**, № 2, 139—143 (итал.).—Изучено перенапряжение водорода $\eta$ на поликристаллич. и монокристаллич. Cd в 0,005; 0,020 и 0,035 *M* $HClO_4$ при *i* до 10 *а/м²* и т-рах 25, 40 и 55°. При высоких *i* зависимость ($\eta$, $\lg i$) подчиняется ур-нию Тафеля с $a = 565$ и $b = 145$ *мв* (на поликристаллич. Cd при 25° в 0,005 *M* $HClO_4$). Для монокристаллич. Cd $\eta$ несколько зависит от грани и в наиболее разб. р-рах изменяется в ряду $(0001) < (11\bar{2}0) < (10\bar{1}0)$. Значение $\eta$ поликристалла находится в пределах изменения $\eta$ для различных граней монокристалла. С ростом конц-ии $HClO_4$ для граней $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$ $\eta$ уменьшается, а для (0001) и поликристалла — увеличивается. Г. Тедорадзе

**6Б642. Выделение водорода на платиновых электродах. Теплоты активации для составляющей реакции.** Parsons Roger. Hydrogen evolution on platinum electrodes. The heats of activation for the component reaction. «Trans. Faraday Soc.», 1960, **56**, № 9, 1340—1350 (англ.).—В интервале *i* $4 \cdot 10^{-4}$—0,1 *а/см²* измерены катодные поляризационные кривые ($\eta$, $\lg i$) на сферич. Pt-электроде в 0,5 н. HCl при 5; 25 и 42°. После внесения поправки на омич. составляющую (по спаду перенапряжения $\eta$ после выключения тока) кривые ($\eta$, $\lg i$) подчиняются ур-нию Тафеля с коэф. наклона соответственно 24,3; 27,8 и 31,5 *мв*. Значения $\lg i_0$ ($i_0$ — ток обмена, в *а/см²*): —2,94; —2,59; —2,45; $\Delta H = 5{,}2$ *ккал*. В тщательно очищ. р-ре активность электрода практически не зависит от предварительной анодно-катодной активации током 0,1 *а/см²* (5 сек.) и не изменяется после продолжительной катодной поляризации или выдерживания его в р-ре в течение многих суток. Измерены также емкость и сопротивление активированного электрода при 5, 25 и 50° при частотах 50—20 000 *гц*. Импеданс электрода быстро изменяется после активации. Вычислены $i_0$ стадии разряда при 25° (0,54 *а/см²*) и $\Delta H$ (~5,5 *ккал*). Сделан вывод, что лимитирующей стадией является рекомбинация разрядившихся атомов H. Вычислены значения предэкспоненциального фактора для электродов с различной степенью покрытия водородом. Сделан вывод о малом заполнении поверхности Pt адсорбированным водородом и о слабой зависимости предэкспоненциального фактора от природы электрода и pH (Eyring и др. «J. Chem. Phys.», 1939, **1**, 1053). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1959, № 3, 7646. А. Чемоданов

**6Б643. Перенос протона между электродами Pd/H и Pd/Pt/H. Часть 1. Равновесные водородные электроды. Часть 2. Неполная поляризация переноса протона.** Carson A. W., Flanagan Ted B., Lewis F. A. Proton transfer between Pd/H and Pd/Pt/H electrodes. Part 1. Equilibrium hydrogen electrodes. Part 2. Incomplete polarization of proton transfer. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 9, 1311—1323; 1324—1331 (англ.).—*1.* Исследовано явление повышения сопротивления $R_t$ насыщенного водородом после анодной обработки или палладирования равновесного Pd/H-электрода (спектроскопически чистый Pd) при поляризации в 1 н. HCl при 25° и давлении $H_2$ 1 *атм* (Knorr, Schwartz. «Z. Elektrochem.», 1933, **39**, 281; 1934, **40**, 37; РЖХим, 1960, № 9, 34173; № 19, 76695). В $H_2SO_4$ это явление наблюдается только для палладированного электрода; в $H_2O$ и 1 н. р-рах NaF и NaCl, а также 1 н. HCl в присутствии $H_2S$, не наблюдается. На основании измерения скорости изменения $R_t$ после включения и выключения тока, скорости спада после выключения тока разности потенциалов $E_R$, возникающей при поляризации между концами электрода, скорости затухания тока при наложении малого (4—19 *мв*) напряжения между двумя Pd/H-электродами различной длины (1—30 *мм*) и скорости разряда на сопротивление 1 *ом* разности потенциалов, возникающей при этом между ними, сделан вывод, что повышение $R_t$ при поляризации связано с изменением содержания водорода в «положительном» и «отрицательном» концах Pd/H-электрода. При поляризации платинированной Pt $R_t = \text{const}$, $E_R = 0$; это указывает на малую величину абсорбции водорода платиной. 6 исследованных сплавов Pd/Pt/H (2,79—18,99% Pt) занимают промежуточное положение. По мнению авторов, лимитирующей стадией процесса переноса протона является перенос протона или частиц типа $Cl^-$ через двойной слой или разряд протона на поверхности электрода. Энергия активации лимитирующей стадии для Pd/H-электродов в интервале т-р 0°—59° равна 4,9 *ккал/моль*.

*2.* В случае предварительно не насыщенных водородом Pd-электродов $R_t$ и максим. значение $E_R$ в 1 н. HCl при 25° проходит через максимум. Это явление связано с практич. независимостью потенциала Pd/H-электрода от содержания водорода в Pd в области сосуществования $\alpha$- и $\beta$-фаз ($\beta$-фаза образуется сначала на «отрицательном» конце электрода, а затем и на «положительном»). Аналогичное явление наблюдается при пропускании тока между двумя Pd-электродами. После окончания образования $\beta$-фазы потенциал Pd-катода снова начинает смещаться в отрицательную сторону, что может привести, при малой величине накладываемого напряжения, к изменению направления тока. Такой эффект «переполяризации» (перенос протона от отрицательного к положительному электроду) уменьшается с ростом содержания Pt в электродах. Шунтирование электрода через р-р и наличие максимума сопротивления в области исчезновения $\alpha$-фазы может искажать результаты измерений сопротивления электрода в кислых р-рах (1 н. HCl). А. Чемоданов

**6Б644. Сплавы бета-Pd—H, насыщенные водородом из газовой фазы и электролитически.** Hoare James P. Gas phase charged and electrolytically charged beta-Pd-H alloys. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 7, 635—639 (англ.).—Исследована зависимость от времени ($\tau$) потенциала без тока ($\varphi$) Pd-электродов, насыщенных водородом или в атмосфере сухого $H_2$, (тип *а*) или в процессе катодной поляризации (КП) (предварительно электроды поляризовались анодно (тип *б*) в 2 н. р-рах $H_2SO_4$, размешиваемых током $H_2$ или He, при 23°. После достижения стационарного значения $\varphi$ $\varphi$(ст.) определялось содержание водорода в Pd (РЖХим, 1958, № 4, 10696). Показано, что в отсутствие окислителей $\varphi_б$ в токе $H_2$ смещается в положительную сторону до $\varphi(\text{ст.}) = 0$ относительно в. э. (атомное отношение H : Pd = 0,63), а в токе He — до $\varphi(\text{ст.}) = 50$ *мв* (H : Pd = 0,35). Время достижения $\varphi = 0$ пропорционально отношению объема Pd-электрода к его поверхности; кривая ($\varphi$, $\tau$) проходит через максимум. $\varphi_a = 0$ и в отсутствие окислителей отношение H : Pd = 0,57 не изменяется после продувания р-ра гелием в течение 3 суток. КП не влияет на свойства типа *а*, анодная поляризация приближает их к свойствам типа *б*. Сделан вывод, что КП приводит к образованию пересыщ. $\beta$-Pd—H сплавов и к искажению решетки. В сухом водороде Pd покрывается защитной пленкой водорода, препятствующей пересыщению решетки при КП. Пленка разрушается при анодной поляризации. А. Чемоданов

**6Б645. Избыточная свободная энергия обезводороженного палладия.** Singer Judith Mary (Sister), Castellan Gilbert W. Excess free energy in dehydrogenated palladium. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 633—634 (англ.).—В продолжение работы (РЖХим, 1958, № 20, 66970) в р-ре 0,121 *M* $PdCl_2$ и 1,113 *M* HCl при 28,5° измерены стационарные потенциалы $\varphi$(ст.) Pd-электродов, приготовленных тремя способами: *A*. Pd (99,9%) прокаливался на воздухе; *B* Pd-фольга прокаливалась и охлаждалась в атмосфере $H_2$; *C*. Pd-фольга катодно поляризовалась 20 мин. (0,02 *а/см²*). Из электродов *B* и *C* водород удалялся перед измерением обработкой р-ром $Ce(SO_4)_2$. До обработки среднее атомное

отношение (H/Pd) составляло 0,3—0,6 (*B*) и 0,9 (*C*). Среднее φ(ст.) 0,726 *в* (*A*) и 0,707 *в* (*BC*). Сделан вывод, что насыщение Pd водородом и последующее его обезводороживание повышает свободную энергию металла на 900 *кал/моль*. А. Чемоданов

6Б646. **Палладиевая мембрана как водородный диффузионный анод.** Küssner A., Wicke E. Eine Palladium-Membran als Wasserstoff-Diffusionsanode. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1960, **24**, № 1-2, 152—162 (нем.).—Предложена конструкция водородного диффузионного электрода, основанная на использовании ранее обнаруженной способности некоторых металлоподобных гидридов ($UH_3$, гидриды Ta и Ti) поглощать $H_2$ из газовой фазы и передавать его металлу, способному к гидридообразованию, и на применении Pd в качестве электрода. Предусматривается автоматич. регулировка давления $H_2$ и автоматич. запись его расхода в анодном процессе. Для электрода в виде Pd-мембраны, покрытой со стороны газовой фазы порошком $UH_3$, и включенного в цепь с Fe-электродом в 1 н. NaOH изучалось анодное растворение водорода; предельный ток при давлении $H_2$ 1 *ат* составлял 70 *ма/см²*. Полученные результаты обсуждены с использованием теории равновесия газообразного $H_2$ с α- и β-фазами Pd, а также с учетом вычисленных значений диффузионного тока через Pd. Н. Хомутов

6Б647. **Структура богатой водородом фазы, возникающей в никеле при электролитическом восстановлении водорода.** Janko A. Struktur der im Nickel bei elektrolytischer Beladung entstehenden wasserstoffreichen. Phase. «Naturwissenschaften», 1960, **47**, № 10, 225 (нем.).—См. РЖХим, 1961, 2Б138.

6Б648. **Металлические «туманы» и потери алюминия в процессе Холла.** Haupin Warren E. Metal mists and aluminum losses in the Hall process. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 3, 232—236 (англ.).—При контакте расплавленной ванны Холла (87% NaF + + $AlF_3$, 8% $CaF_2$, 5% $Al_2O_3$) с металлич. Al образуются AlF и Na, сообщающие электролиту восстановительную способность, эквивалентную 0,1% «свободного» Al. «Туман» в ванне возникает при р-ции влаги с Al. Он состоит из пузырьков водорода, в которых имеются также небольшие парц. давления AlF, Na и $NaAlF_4$. Уменьшение отношения $NaF/AlF_3$ увеличивает потери Al вследствие испарения AlF. Снижение выхода Al по току происходит также за счет окисления Al двуокисью углерода и вследствие образования карбида Al. Окисление Al обусловлено его диффузией и конвекционным переносом от катода к аноду. Потери от окисления могут быть уменьшены путем увеличения расстояния между электродами. Б. Каплан

6Б649. **Новый химический источник тока для низких температур.** Цюй Сун-шэн. «Хуасюэ тунбао, Huaxue tongbao», 1960, № 4, 30—34 (кит.).—Краткий обзор свойств низкотемпературных (от —16 до —78°) гальванич. элементов с жидкой $SO_2$ в качестве р-рителя. Библ. 6 назв. В. Л.

6Б650. **Полярография за последние 35 лет.** Tachi Isamu. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, **9**, № 7, 635—638 (японск.).—Обзор.

6Б651. **Влияние флуктуаций напряжения в сети на квадратно-волновую полярографию.** Itsuki Kamihiko, Hashitani Hiroshi, Katsuyama Kazuo. Бунсэки кагаку, Japan Analyst 1960, **9**, № 6, 521—522 (японск.)

6Б652. **Изучение кинетики электродных процессов при помощи электролиза с постоянной силой тока. III. Обратимая мономеризация и обратимое диспропорционирование. IV. Теория измерения последующей реакции первого порядка путем изменения направления тока.** Studium der Kinetik von Elektrodenvorgängen mit Hilfe der Elektrolyse bei konstantem Strom. III. Fischer O., Dračka O., Fischerová E. Reversible Monomerisierung und reversible Disproportionierung. IV. Dračka O. Theorie der Messung einer Folgereaktion erster Ordnung durch Umkehrung der Stromrichtung. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 2, 323—337; 338—348 (нем.; рез. русск.).—*III*. Выведены теоретич. соотношения для случаев, когда деполяризатор образуется в результате предшествующего обратимого диспропорционирования или обратимой мономеризации. Полученные ур-ния проверены на примере катодного восстановления и анодного окисления $Na_2S_2O_4$ в буферных р-рах при различных pH и вычислены соответствующие константы скоростей р-ций. Полученные результаты сопоставлены с данными, найденными полярографич. методом.

*IV*. Для измерения кинетич. констант р-ций, следующих за электродным процессом, предложен метод вторичного электрохим. окисления продуктов деполяризации первоначального электролиза путем изменения направления постоянного тока. Выведены теоретич. соотношения для конц-ии продуктов деполяризации, вступающих в р-цию 1-го порядка, на поверхности электрода. Измеряется переходное время вторичного окисления как функция времени изменения направления тока. Предлагаемый метод особенно пригоден для измерения очень быстрых последующих р-ций. Сообщение II см. РЖХим, 1961, 2Б570. J. Frič.

6Б653. **Простая микрокулонометрическая ячейка с тремя электродами для полярографических целей.** Mašek J. A simple microcoulometric arrangement for polarographic purposesusing the three-electrode system. «J. Electroanalyt. Chem.», 1960, **1**, № 5, 416—421 (англ.; рез. франц., нем.).—Ячейка содержит капельный Hg-катод, графитовый анод и электрод сравнения в виде Hg на дне. В процессе электролиза, который производится с целью определения числа электронов, участвующих в р-ции, потенциал катода измеряется относительно электрода сравнения и корректируется. Обсуждаются возможные источники ошибок при микрокулонометрич. измерениях. С. Жданов

6Б654. **Полярографическое изучение неорганических окислительно-восстановительных систем. I. Влияние характеристики капилляра на анодно-катодную волну в системе Ti(4+)—Ti(3+).** Стромберг А. Г., Картушинская А. И. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 8, 1684—1690 (рез. англ.).—С целью проверки полученного ранее соотношения (РЖХим, 1960, № 1, 618), согласно которому при увеличении периода капания (τ) $\varphi_{1/2}$ катодной и анодной волн необратимых процессов должны сближаться, измерены полярограммы смесей $Ti^{4+}$ и $Ti^{3+}$ в 0,23 н. HCl. При изменении τ от 1 до 4 сек. $\varphi_{1/2}$ анодной и катодной волн сближаются в соответствии с теоретич. ур-нием, однако при $\tau > 4$ (до 21 сек.) $\varphi_{1/2}$ расходятся. Высказано предположение, что в этих условиях не являются справедливыми упрощения, сделанные при выводе ур-ний. Из угловых коэф. логарифмич. графиков катодной и анодной волн вычислены коэф. переноса $\alpha = 0{,}427$ и $\beta = 0{,}558$. С. Ж.

6Б655. **Полярографическое исследование сернокислых растворов шестивалентного урана.** Каневский Е. А., Павловская Г. Р. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 8, 1738—1742.—Полярографическим методом исследовано восстановление $UO_2SO_4$ и диспропорционирование U(5+) в р-рах $H_2SO_4$ (0,02—4,0 н.). С ростом конц-ии $H_2SO_4$ (*c*) предельный ток *i*(пред.) первой волны, соответствующей р-ции U(6+) → U(5+), падает, а *i*(пред.) волны U(5+) → U(4+) растет, однако сумма этих *i*(пред.) остается постоянной, *i*(пред.) третьей волны, соответствующей р-ции U(4+) → U(3+), с ростом *c* падает. $E_{1/2}$ первой и третьей волн не зависит от *c*, а $E_{1/2}$ второй волны сдвигается в отрицательную сторону с ростом *c*. $E_{1/2}$ второй волны линейно зависит от средней активности $H_2SO_4$. Г. Тедорадзе

**6Б656. Волна восстановления ионов меди в присутствии гидроокиси калия.** Takahashi Takeo, Shirai Hideko. On the reduction wave of copper ion in potassium hydroxide supporting electrolyte. «J. Electronanlyt. Chem.», 1960, **1**, № 5, 408—415 (англ.; рез. франц., нем.).—На фоне 1 *M* KOH при конц-ии Cu(2+) до $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ *M* наблюдается одна волна с $\varphi_{1/2} = -0{,}44$ *в* (норм. к. э.) и логарифмич. наклоном 60 *мв*. При конц-ии Cu(2+) $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ *M* и особенно четко при конц-ии $10^{-3}$ *M* наблюдаются две волны, причем на второй волне имеется максимум, который подавляется 0,001% желатины. В р-ре $2 \cdot 10^{-3}$ *M* Cu(2+) иногда наблюдается третья волна, расположенная между первой и второй. Обе волны диффузионные и двухэлектронные. Первая волна приписана восстановлению $Cu(OH)_2$, вторая и третья — восстановлению ионов $[Cu(OH)_4]^{2-}$. На переменноточных полярограммах при всех конц-иях Cu(2+) наблюдаются два пика. С. Жданов

**6Б657. Влияние поверхностноактивных веществ на полярографические волны. II. Сравнение влияния неполярных углеводородов и полярной камфоры на полярографические кривые ионов меди.** Kemula Wiktor, Weroński Emilian. Wpływ substancji powierzchniowoaktywnych na fale polarograficzne. II. Porównanie wpływu niepolarnych węglowodorów na krzywą polarograficzną jonów miedzi z działaniem polarnej kamfory. «Roczn. chem.», 1960, **34**, № 3-4, 1023—1032 (польск.; рез. русск., англ.).—В водн. р-рах HCl (0,8 н.) бензол не влияет на восстановление ионов $Cu^{2+}$, однако при добавлении этанола (I) к этому р-ру волна $Cu^{2+}$ снижается. В водн. р-рах $H_2SO_4$ (1 н.) добавление бензола приводит к снижению волны $Cu^{2+}$, причем этот эффект усиливается в присутствии I. В водн. р-рах $H_2SO_4$ камфора снижает волну $Cu^{2+}$, однако в присутствии I камфора влияет значительно слабее. Сообщение I см. РЖХим, 1958, № 6, 17221. С. Жданов

**6Б658. Вторая и третья волны цинка, обнаруживаемые в переменноточной полярографии.** Takahashi T., Shirai H. The second and third waves of zinc found in a.c. polarography. «J. Electroanalyt. Chem.», 1960, **1**, № 4, 331—338 (англ.; рез. франц., нем.).—На полярограммах восстановления ионов Zn(2+) в присутствии $O_2$ на капельном Hg-электроде, снятых на фоне нитратов, сульфатов и галоидных солей K и $NH_4$ (но не бифталата K), снятых методом полярографии с одновременным наложением переменного и постоянного тока (РЖХим, 1960, № 5, 17668), наблюдаются две волны. С ростом конц-ии $Cl^-$ или $NO_3^-$ и уменьшением конц-ии $Br^-$ и $J^-$ высота второй волны увеличивается; в ряду $NO_3^-$ — $Cl^-$ — $J^-$ высота волны уменьшается. В р-рах солей K р-ция идет через стадию восстановления $Zn(OH)_2$. Появление волны связано с растворением $Zn(OH)_2$, образующейся при взаимодействии ионов Zn(2+) с $OH^-$ (продуктом восстановления $O_2$). В р-рах солей $NH_4$ наблюдается образование комплексных частиц состава $Zn(OH)_2(NH_3)_2$ (0,01—0,05 *M* $NH_3$) и $Zn(NH_3)_2^{2+}$ (>0,04 *M* $NH_3$). Восстановление указанных частиц сопровождается появлением на полярограммах соответственно второй и третьей волны. А. Чемоданов

**6Б659. Полярографические исследования кинетики разряда комплексных ионов металлов, в частности гидроксильных и аммиачных комплексов цинка.** Matsuda Hiroaki, Ayabe Yuzo. Polarographische Untersuchungen über die Kinetik der Entladung von Komplex — Metallionen, insbesondere von Hydroxo- und Ammin-Komplexen des Zinks. «Z. Elektrochem.», 1959, **63**, № 9-10, 1164—1171 (нем.).—На основе выведенных ранее выражений для разряда комплексных ионов (КИ) (РЖХим, 1957, № 7, 22520) предложен метод анализа полярографич. кривых для случая разряда КИ с предшествующей хим. р-цией. Разобраны случаи обратимого, квазиобратимого и необратимого разряда КИ. Отмечено, что логарифмич. графики волн для первого и третьего случаев прямолинейны, для второго случая — наклон кривых по мере роста катодного потенциала постепенно уменьшается. Показано, как на основе анализа полярограмм и зависимости $E_{1/2}$ от конц-ии комплексообразователя могут быть определены коэф. переноса и константа скорости электродного процесса, а также состав разряжающегося комплекса. Применение метода продемонстрировано на примере разряда КИ Zn(2+): в р-рах KCl + 0,3—1,5 *M* KOH ионы Zn(2+) находится в основном в форме $Zn(OH)_4^{2-}$, однако разряжается $Zn(OH)_2$; в р-рах $NH_4Cl$ + 0,25—0,28 *M* $NH_3$ ионы Zn(2+) находятся преимущественно в форме $Zn(NH_3)_4^{2+}$, превращающихся перед разрядом в $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Отмечено, что эти данные, а также величины коэф. переноса согласуются с результатами, полученными переменноточным методом (РЖХим, 1955, № 19, 42684; 1956, № 14, 42817). См. также РЖХим, 1958, № 13, 42687. С. Майрановский

**6Б660. Влияние желатины на полярографические потенциалы полуволны.** Diefenderfer A. J., Rogers L. B. Gelatin effects on polarographic halfwave potentials. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 7, 656 (англ.).—Показано, что наблюдавшееся ранее (РЖХим, 1959, № 20, 70868) смещение $E_{1/2}$ восстановления *n*-динитробензола в слабокислых р-рах в положительную сторону при добавлении желатины (I) обусловлено уменьшением pH под влиянием неизвестных загрязнений в I, а не действием I на $E_{1/2}$. Л. Штифман

**6Б661. Осциллографические кривые ток — напряжение. III. Исследование формальдегида в буферной среде.** Valenta P. Oszillographische Strom-Spannungs-Kurven. III. Untersuchung des Formaldehyds in gepuffertem Milieu. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 3, 853—861 (нем.; рез. русск.).—Исследовано поведение формальдегида в буферных водн. р-рах с pH 0—14 при помощи осциллографич. кривых (*i*, *E*). На капельный Hg-электрод накладывали треугольные и трапецоидальные импульсы напряжения. Исследовано влияние крутизны треугольного импульса на форму кривых (*i*, *E*) и на высоту пика тока или предельного тока. При угловом коэф. треугольного импульса 318 *в/сек* зависимость высоты пика тока от pH аналогична зависимости полярографич. предельных токов от pH; в средней области pH при меньшем угловом коэф. импульса зависимость (*i*, *E*) имеет характер кинетич. тока. Сделан вывод, что кинетич. часть тока определяется скоростью дегидратации метиленгликоля. В средней области pH ток принимается пропорциональным равновесной конц-ии свободного формальдегида. Константа пропорциональности определена из сравнения с высотой пика тока ионов $Tl^+$ при тех же условиях, что позволило вычислить равновесную константу дегидратации $K = 4{,}3_7 \cdot 10^{-4}$ (при 20°). Наряду с катодным пиком на кривых (*i*, *E*) наблюдался также анодный пик, высота которого сильно зависит от *E*, при котором происходит изменение направления поляризации. Анодный пик приписан окислению радикала, образующегося после присоединения одного электрона. Конечный продукт восстановления (спирт) не окисляется. *E* катодного пика с ростом pH от 2 до 10 практически не изменяется (—1,6 *в*), тогда как *E* анодного пика сильно зависит от pH (сдвигается от —0,9 при pH 0 до —1,4 *в* при pH 10), что обусловлено, повидимому, влиянием последующих хим. р-ций радикала. Сообщение II см. РЖХим, 1961, 2Б600. Р. З.

**6Б662. Полярографическое восстановление амидоксимов.** Mollin J., Kašpárek F. Über die polarographische Reduzierbarkeit von Amidoximen. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 2, 451—455 (нем.; рез. русск.).—Амидоксимы (I) дают двуэлектронную волну, которая снижается при pH > 7 в форме кривой диссоциации. При более отрицательных *E*

наблюдается еще одна волна, совпадающая с каталитич. волной. На основании того, что излом на кривых ($E_{1/2}$, pH) согласуется с потенциометрически определенными значениями p$K_a$, авторы приходят к заключению, что при низких pH восстанавливается протонированная форма I, а при более высоких pH — конъюгированная к-та, образующаяся путем рекомбинации у поверхности электрода. При pH 6, когда коэф. наклона графика ($E_{1/2}$, pH) для всех исследованных в-в составляет ~70 *мв*, получены следующие $E_{1/2}$ (насыщ. к. э.): бензамидоксим —1,332 *в*; *п*-толамидоксим —1,346 *в*; *п*-нитробензамидоксим —1,444 *в*; *м*-нитробензамидоксим —1,414 *в*; *м*-аминобензамидоксим —1,318; салициламидоксим —1,396 *в* (экстрапол). P. Zuman

6Б663. **Образование и ионизация радикала при полярографическом восстановлении фталимида.** Ryvolová A. Bildung und Ionisierung des Radikals bei der polarographischen Reduktion des Phthalimids. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 2, 420—426 (нем.; рез. русск.).—Фталимид (I) дает в буферных р-рах с pH 2—4 одну двуэлектронную волну. При pH 4,5—8 высота этой волны снижается до 50% и одновременно появляется более отрицательная (на 0,2 *в*) волна. Сумма высот обеих волн постоянна. Снижение высоты первой волны имеет форму кривой диссоциации; ее форма и p$K$ зависят от конц-ии I. При pH ⩾8 наблюдаются две одноэлектронные волны; при pH ~11 обе волны сливаются. Снижение высоты волны объяснено присоединением протона к радикалу, возникшему из I в результате присоединения электрона и протона. В кислой среде, где скорость протонирования радикала велика, восстановление I протекает через протонированный радикал; при этом потенциалы $E$ присоединения первого и второго электронов настолько близки, что возникает одна волна. При более высоких pH в электродном процессе участвует непротонированный радикал, восстанавливающийся при более отрицательных $E$, чем I, и наблюдаются две одноэлектронные волны. Влияние конц-ии I объяснено димеризацией радикала. P. Zuman

6Б664. **Полярография ароматических гетероциклических соединений. VI. Восстановление альдоксимов пиридинкарбоновых кислот.** Volke J., Kubíček R., Šantavý F. Polarographie aromatischer heterocyclischer verbindungen. VI. Reduktion der Aldoxime der Pyridincarbonsäuren. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 3, 871—877 (нем.; рез. русск.).—Все три изомерных альдоксима пиридиндикарбоновых к-т дают одну четырехэлектронную волну. При pH < 10 восстанавливается протонизированная форма, образующаяся у поверхности электрода. Уменьшение скорости протонизации проявляется в снижении высоты волны с ростом pH. Альдоксимы изоникотиновой и никотиновой к-т при более отрицательных $E$ и pH > 10 дают также волну непротонизированной формы альдоксима и двухэлектронную волну, подобную волне восстановления аминометилпиридина (АМП). Это доказано путем сравнения с волнами соответствующих АМП и с помощью электролиза при заданном $E$. Волны изомерных АМП также уменьшаются с ростом pH. Волны АМП приблизительно на 40 *мв* положительнее, чем волны АМП, образующихся при восстановлении альдоксимов. На осциллографич. кривых [$(dV/dt), V$] имеются зубцы, отвечающие соответствующим полярографич волнам. При pH 4,7 можно различить все три изомерных альдоксима на основании зубца, соответствующего четырехэлектронному процессу восстановления. Сообщение V см. РЖХим, 1958, № 22, 73423; 1959; № 9, 30676. P. Zuman

6Б665. **Полярографическое поведение 2,4,6-трийод-3-аминобензойной к-ты и ее ацетильного производного.** Wagner J. Čapek R., Dlabač A. Polarographisches Verhalten der 2,4,6-Trijod-3-aminobenzoesäure und ihres Acetylderivates. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 3, 682—690 (нем.; рез. русск.).—2,4,6-трийод-3-аминобензойная к-та (I) дает в кислой среде 6-электронную волну, высота которой постепенно падает с ростом pH, пока при pH ~7,5 не достигнет высоты, отвечающей 2-электронному восстановлению одного атома йода. За счет этой волны при более высоких pH появляется сначала одна, потом две более отрицательные волны. При pH > 8 восстановлению трех атомов йода I отвечают и отдельные волны. В кислой среде влияние группы $NH_3^+$ превосходит влияние группы $COO^-$ и взаимное влияние атомов J. В щел. среде, наоборот, взаимное влияние атомов J превосходит влияние групп $COO^-$ и $NH_2^-$. Ацетильные производные [2,4,6-трийод-3-ацетиламинобензойная к-та (II)] восстанавливаются при более низких pH, давая одну 4-электронную и одну 2-электронную волны; восстановление одного атома йода (по всей вероятности в положении 6) затруднено по сравнению с двумя другими. Высота 4-электронной волны падает с ростом pH, и в щел. средах заметны три волны. $E_{1/2}$ отдельных волн последовательного восстановления атомов йода II, практически независимые от pH, равны —1,0 *в*; —1,3 *в*; —1,7 *в*. P. Zuman

6Б666. **Полярография галоген- и цианопиридинов.** Laviron Etienne. Polarographie des halogéno et cyanopyridines. «C. r. Acad. sci.», 1960, **250**, № 22, 3671—3673 (франц.).—В продолжение работ, опубликованных ранее (РЖХим, 1959, № 22, 77891), изучена зависимость $E_{1/2}$ трех бромпиридинов, хлор-4-пиридина и цианопиридинов от pH буферных водн. и водно-спиртовых р-ров. В кислых р-рах $E_{1/2}$ двухэлектронного процесса не зависит от pH. При pH выше p$K$ соответствующего пиридина $E_{1/2}$ линейно растет с pH. Начиная с pH 8 высота волн указанных в-в уменьшается и они полностью исчезают при pH 10. Учитывая, что при метилировании азота гетероцикла исчезает зависимость высоты волны и $E_{1/2}$ от pH, автор делает вывод, что восстановление галогена происходит только в том случае, когда гетероцикл несет положительный заряд. Волны, получающиеся при pH > p$K$ соответствующего пиридина, являются кинетич. волнами весьма быстрых р-ций рекомбинации основания с протоном. Высота волн. циано-2- и циано-4-пиридинов при pH >5 уменьшается с ростом pH. Для 2<pH<8 $E_{1/2}$ линейно зависит от pH. Изучен процесс щел. гидролиза этих цианопиридинов. Г. Тедорадзе

6Б667. **Хроматополярография в растворителях, не содержащих индифферентный электролит.** Berg Herman, Triebel Hans. Zur Chromatopolarographie in leitsalzfreien Lösungsmitteln. «Chem. Techn.», 1960, **12**, № 7, 429—430 (нем.).—На основании изучения кривых ток — напряжение и ток — конц-ия для ряда органич. деполяризаторов в неводн. р-рах в отсутствие индифферентного электролита делается вывод, что в таких р-рителях (в первую очередь в полярных или в смесях полярных с неполярными) возможно определение конц-ии деполяризатора. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 12, 47393. Г. Тедорадзе

6Б668. **Особенности диффузионной кинетики на амальгамированном серебряном электроде.** Шаповал В. І., Скобець Є. М. Особливості дифузійної кінетики на амальгамованому срібному електроді. «Доповіді АН УРСР», 1960, № 7, 932—935 (укр.; рез. русск., англ.).—Полярограмма обратимого выделения металлов на амальгамированном (стационарном и вращающемся) Ag-электроде с образованием сплава не может быть, как правило, описана одним ур-нием: одна ее часть описывается ур-нием Гейровского — Ильковича, другая часть — ур-нием Кольтгофа — Лингейна. Анализ полярограмм восстановления $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$ и $Tl^+$ в 1 н. р-рах HCl, KOH, KCl и 1 н. $NH_4Cl$ + 1 н.

$NH_4OH$ показал возможность образования новой фазы на электроде при достаточно высокой плотности тока.
Ю. Плесков

6Б669. **Полярография в проточном электролите. I.** Stráfelda F. Polarographie im durchfliessenden Elektrolyt. I. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 3, 862—870 (нем.; рез. русск.).—Исследовалось влияние скорости движения электролита на предельный ток восстановления $O_2$ на шарообразном стационарном, вращающемся и вибрирующем Pt-электродах. Для стационарного электрода предложено соотношение $i_v = k \cdot v^{1/2} + i_0$, где $i_v$ предельный диффузионный ток, $k$ — константа, $v$ — поступательная скорость движения электролита, $i_0$ — ток, протекающий в неподвижном электролите. Для тока в неподвижном электролите справедливо ур-ние $i_0 = nFACD/r_0$, где $A$ — площадь электрода, доступная для диффузии, $C$ — конц-ия деполяризатора, $D$ — коэф. диффузии, $r_0$ — радиус электрода. В случае вращающегося и вибрирующего электродов движение электролита не влияет на величину $i$(пред.) вплоть до скорости движения электролита, сравнимой со скоростью движения электрода.
P. Zuman

6Б670. **Конденсация тетраалкилсиланов в высоковольтном тихом разряде звуковой частоты.** Андреев Д. П., Кухарская Э. В. «Докл. АН СССР», 1960, **134**, № 1, 89—92.—В продолжение ранее опубликованных работ (РЖХим, 1955, № 18, 40188; 1958, № 12, 39702; 1960, № 21, 84842) изучалась конденсация (К) триметилэтилсилана (I) и диметилдиэтилсилана (II) в высоковольтном тихом электрич. разряде. Пары соответствующего кремнеуглеводорода в смеси с $H_2$ однократно пропускались через зону тихого разряда при частоте 4000 *гц*. При К I выход продуктов К составил 41%. В отходящих газах обнаружены ацетилен, этилен и тетраметилсилан. Среди продуктов К идентифицированы гексаметилдисилэтан; 3,3,5,5-тетраметил-3,5-дисилагексан; 3,3,4,5,5-пентаметил-3,5-дисилагексан. При К II выход продуктов К составил 22%; в отходящих газах присутствовал ацетилен. Выделить индивидуальные соединения из продуктов К не удалось; в отдельных фракциях установлено присутствие полимерных кремнеуглеводородов состава $C_{10}H_{26}Si_2$, $C_{11}H_{28}Si_2$, $C_{14}H_{34}Si_3$, $C_{19}H_{48}Si_4$ и высококипящие полимеры (т. кип.>210° С/ /3 *мм* рт. ст.) состава $(C_{4,5}H_{11}Si)_x$ со средним мол. весом 1050. Рассматривается возможный механизм р-ций, протекающих под действием разряда и приводящих к образованию полученных продуктов К. Ю. Емельянов

6Б671. **Электролиз растворов йодистого калия в тлеющем разряде.** Sastri B. S. R. Glow discharge electrolysis of potassium iodide. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 8, B317—B318 (англ.).—Исследован электролиз водн. р-ров KJ (0,2—2,5 *M*) в тлеющем разряде постоянного тока при напряжении на разрядном промежутке 750—800 *в* и *i* 50, 70 и 90 *ма*. Расстояние между Pt-анодом и поверхностью р-ра 0,5 *см*. Продуктами электролиза являются $J_2$ и $H_2$, а при высоких конц-иях образуется также $H_2O_2$. С увеличением конц-ии KJ растет выход $J_2$.
Ю. Емельянов

6Б672. **Новое объяснение выделения газа в пропитанной маслом бумажной изоляции под действием электрического напряжения.** Krasucki Z., Church H. F. Garton C. G. A new explanation of gas evolution in electrically stressed oil-impregnated paper insulation. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 7, 598—602 (англ.).—Под действием постоянного или переменного (50 *гц*) электрич. напряжения в промасленной бумаге наблюдается газовыделение, интенсивность которого зависит от влажности масла. На основании визуальных наблюдений и исследования зависимости напряжения между электродами, при котором начинается газовыделение в твердом диэлектрике (полиэтилен, полистирол, тефлон, слюда, стекло, бумажный конденсатор, целлофан, желатина, триацетат целлюлозы и т. д.), от природы диэлектрика, его влажности и сопротивления, а также определения состава газовой смеси сделан вывод, что это явление связано с эмиссией электронов в точках локального повышения напряжения и диссоциацией $H_2O$, содержащейся в целлюлозе.
А. Чемоданов

---

**См. также:** Электроосаждение металлов 6К147—6К149, 6К154. Коррозия 6И120—6И126, 6И135, 6Е43. Полярография 6Б605, 6Д92, 6Д130. Хим. источники тока 6К130, 6К132, 6К139. Электропроводность 6Б439. Методика электрохим. измерений 6И101, 6Б600, 6Е44—6Е48

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *П. А. Фукс*

6Б673. **О химии поверхностей германия и кремния.** Green Mino. Some aspects of the chemistry of germanium and silicon surfaces. «J. Phys. and Chem. Solids», 1960, **14**, 77—81 (англ.).—Обзор. Библ. 50 назв.

6Б674. **Поверхностные явления в процессах деформации и разрушения металлов.** Лихтман В. И., Щукин Е. Д. «Успехи химии», 1960, **29**, № 10, 1260—1284.—Обзор. Библ. 68 назв.

6Б675. **Поверхностное натяжение перфторметилциклогексана.** Griffin James B., Clever H. Lawrence. Surface tension of perfluoromethylcyclohexane. «J. Chem. and Engng Data», 1960, **5**, № 3, 390 (англ.).—Методом максим. давления в пузырьках определено σ перфторметилциклогексана (I) в интервале 0—50° (через каждые 10°). Полученные данные подчиняются ур-нию: $\sigma = 17{,}69 - 0{,}0973\ t$ ($t$ — т-ра). Приведены также термодинамич. характеристики образования поверхности **I**, причем полученные значения свободной поверхностной энергии, энтропии, скрытой теплоты и энтальпии заметно ниже соответствующих значений для метилциклогексана. Найденное для I очень высокое значение констант Этвеша (2,75) также указывает на сравнительно слабые межмолекулярные силы в I.
И. Гуревич

6Б676. **Об использовании формы свободной поверхности жидкости, находящейся на несмачиваемой горизонтальной плоскости.** Золтоев К. Д. «Уч. зап. Бурят-Монг. гос. пед. ин-т», 1957, вып. 12, 197—199.—Рассмотрено равновесие слоя жидкости на несмачиваемой поверхности, линейные размеры которого в горизонтальном направлении много больше его толщины. Показано, что кривизна в любой точке свободной поверхности пропорциональна глубине. Предлагается использовать это свойство для изготовления чертежных лекал и для измерения поверхностного натяжения жидкости.
С. Задумкин

6Б677. **Капиллярный подъем жидкости в пористых средах и капиллярный гистерезис.** Некрасов Д. Н., Кусаков М. М. «Докл. АН СССР», 1960, **133**, № 6, 1379—1380.—Используя представление об эквивалентном капилляре, теория, развитая одним из авторов (РЖХим, 1958, № 23, 76839), распространена на капиллярный подъем жидкости в пористых средах. Показано, что капиллярный гистерезис в них выражается в существовании бесконечного числа равновесных высот подъема жидкости, заключенных между миним. и максим. значениями. Произведена эксперим. проверка метода на капиллярном подъеме воды в кварцевом песке с размером зерен 0,075—0,45 *мм*. С. Задумкин

6Б678. **Статистический обобщенный момент В. К. Семенченко и поверхностная активность металлов.** Задумкин С. Н. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 8, 1892—1893.—Потенциал нейтр. атома на расстоянии атомного радиуса по Гольдшмидту (статистич. обобщенный момент — СОМ), вычисленный на основе статистич. теории Томаса — Ферми, предложен в ка-

честве критерия для оценки поверхностной активности малых добавок вместо потенциала точного заряда иона на расстояние ионного радиуса (обобщенного момента по В. К. Семенченко). Если $m > 0$, то добавка понижает поверхностное натяжение чистого р-рителя (и наоборот), где $m^{(c)}{}_p$ и $m^{(c)}{}_g$ — СОМ р-рителя и добавки. Показано, что разность атомных объемов добавки и р-рителя, как критерий поверхностной активности, является следствием теории СОМ. С. З.

**6Б679. О механизме устойчивости свободных пленок растворов поверхностно-активных веществ.** Дерягин Б. В., Титиевская А. С., Выборнова В. Х. «Коллоидн. ж.», 1960, **22**, № 4, 398—402 (рез. англ.).— Изучена устойчивость свободных пленок (из р-ров олеата Na, аэрозоля ОТ, ОП-10 и др.), образующихся между двумя прижатыми друг к другу пузырьками. Проведена микросъемка процесса утоньшения пленки. При увеличении конц-ии добавляемого электролита толщина пленки $h$ стремится к предельному значению ~120А, не зависящему от давления. Для олеата Na с добавкой 0,001 н. NaCl повышение т-ры до 45—50° снижает $h$, однако устойчивость не нарушается даже при 80°. В р-рах смачивателя ДБ $h$ не зависит от т-ры до 70°, в р-рах ОП-10 — до 80°. Авторы считают единственной причиной устойчивости пленок и расклинивающего давления, препятствующего дальнейшему утоньшению пленки, взаимодействие адсорбционных монослоев с прилегающими слоями воды толщиной 10—20 мол. слоев за счет сил, мало чувствительных к т-ре. При этом пограничные слои воды толщиной ~30—40А, расположенные у поверхности адсорбционных монослоев, имеют структуру, отличную от объемной, и резко отделены от последней. Расчеты показывают, что предельное напряжение сдвига, необходимое для интерпретации наблюдаемых $h$ в отсутствие сил отталкивания, на несколько порядков превышает допустимые значения. С. Баканов

**6Б680. Исследование двусторонних жидких пленок из растворов масляной кислоты в воде.** Шелудко А., Ексерова Д. Изследване на пенни ципи от разтвори на маслена киселина във вода. «Изв. Хим. ин-т. Бълг. АН», 1960, **7**, 105—113 (болг.; рез. русск., англ.).— Исследовано влияние конц-ии $C$ на время жизни двусторонних пленок, образованных р-рами масляной к-ты в воде, а также процесс утоньшения этих пленок. Устойчивость пленок из р-ров с конц-ией $\leqslant 2$ $M$ может быть объяснена проявлением взаимодействия диффузных частей электрич. слоев на поверхности раздела пленка — воздух. В этом случае утоньшение пленок происходит обычным путем: сначала быстро, а затем замедленно до вполне определенной толщины, при которой происходит разрыв пленки. При дальнейшем увеличении $C$ сверх 2 $M$ устойчивость пен возрастает. При этом наблюдается аномальное утоньшение пленок, протекающее с почти постоянной скоростью. Расчет расклинивающего давления в случае пленок, образованных конц. р-рами, показывает, что стабильность этих пленок не может быть объяснена только наличием диффузного взаимодействия электрич. слоев. Применив кинетич. теорию жидкостей Френкеля, авторы приходят к предположению, что в этом случае на стабильность пленок оказывает влияние дисперсионная составляющая сил Ван-дер-Ваальса. В. М.

**6Б681. Процессы физической адсорбции и их отношение к теории порядка — беспорядка.** Honig J. M. Physical adsorption processes and their relation to order — disorder theory. «Trans. N. Y. Acad. Sci.», 1960, **22**, № 5, 313—322 (англ.).—Метод Хийманса и де-Бура (РЖХим, 1957, № 8, 26112) использован для вывода ур-ний изотерм физ. Ад газов. Поверхность твердого тела рассматривается как совокупность правильно расположенных мест. Каждое место служит центром локализованной Ад, ограниченной монослоем, и характеризуется определенной энергией Ад. Для упрощения математич. аппарата метода в расчет берется не вся совокупность мест, а отдельные их группы — независимые ячейки. В нулевом приближении (Пр) ячейкой является каждое место поверхности (элементарная фигура (ЭФ) — точка), в первом Пр — 2 соседних места (ЭФ — черточка), во втором Пр — 3 соседних места (ЭФ — треугольник), в третьем Пр — 4 соседних места (ЭФ — ромб). Взаимодействие ад-молекул рассматривается вдоль сторон ЭФ, а в случае ромба — и по его диагонали. Для каждого из Пр статистико-термодинамич. методом через энергию и энтропию системы вычислено адсорбционное равновесие, т. е. получены ур-ния изотермы Ад. Нулевое Пр означает отсутствие взаимодействия и для него получено ур-ние изотермы Ленгмюра. Для остальных Пр рассчитаны как притяжение, так и отталкивание адмолекул в пределах каждой ячейки. В случае притяжения первое Пр дает ур-ние изотермы Фаулера — Гуггенгейма, для второго и третьего Пр приведены лишь качеств. результаты. В случае отталкивания получаются изотермы Ад Ленгмюра, форма которых зависит от порядка Пр и от соотношения адсорбционных коэф. и коэф. отталкивания. А. Карнаухов

**6Б682. Калориметрическое определение теплот адсорбции кислорода на сублимированных металлических пленках.** Brennan D., Hayward D. O., Trapnell B. M. W. The calorimetric determination of the heats of adsorption of oxygen on evaporated metal films. «Proc. Roy. Soc.», 1960, **A256**, № 1284, 81—105 (англ.).—В калориметре типа Бика определены интегральные теплоты $Q$ адсорбции (Ад) $O_2$ на пленках Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Rh, Ph, Ta, W, Pt и Al с точностью ±5 *ккал/моль*. Определена зависимость $Q$ от величины Ад для всех металлов (М) кроме Pd, Pt и Al, на которых $Q$ невелики. До 50—75% (для Cr ~20%) от полного насыщения поверхности пленки $Q$ не зависит от степени насыщения, а затем резко падает. Для Rh $Q$ уменьшается в течение всего процесса Ад. Определение величины поверхности пленок до и после Ад позволило рассчитать число $N$ атомов O, приходящихся на один поверхностный атом М. Для большинства М найдено хорошее совпадение $Q$ с теплотами образования $q$ их стабильных окислов и числа $N$ с отношением числа атомов O и М в этих окислах. Во всех этих случаях, очевидно, происходит окисление поверхности пленки с образованием одного или более слоев окисла. У Rh, Pt и Pd, для которых $N < 1$, а $Q \gg q$, имеет место хемосорбция. Найденные значения $Q$ сопоставлены с величинами атомных радиусов металлов. Б. Тимофеев

**6Б683. Адсорбция и связи атомов на плоскостях спайности теллурида висмута.** Haneman D. Adsorption and bonding properties of cleavage surfaces of bismuth telluride. «Phys. Rev.», 1960, **119**, № 2, 567—569 (англ.).—С целью эксперим. проверки теоретич. модели кристаллохим. строения теллурида висмута (I) (РЖХим, 1959, № 4, 10723) изучена адсорбция (Ад) $O_2$, $O_3$, CO, $N_2$ и $H_2O$ при комнатной т-ре на плоскости спайности (ПС) (0001). Заметной Ад $O_2$, $O_3$, CO и $N_2$ не обнаружено, что, по мнению автора, указывает на насыщенность связей поверхностных атомов на ПС I. Это находится в соответствии с указанной моделью, по которой ПС I составлена из атомов Te, все связи которых направлены внутрь данного слоя толщиной в 5 атомов, а соседние слои связаны ван-дер-ваальсовыми силами и легко отделяются один от другого при раскалывании. Найденная автором значительная Ад $H_2O$ объяснена наличием сил притяжения между молекулой $H_2O$ и поверхностными атомами Te, аналогичных силам, действующим между двумя молекулами $H_2O$. Эти силы должны быть дополнительно изучены. А. К.

**6Б684. Влияние адсорбции на полупроводимость и связанные с этим свойства поверхности.** Gray Thomas J., Savage Stanley D. Adsorption in relation to semiconductivity and associated properties of surfaces. «Disc. Faraday Soc.», 1959, № 28, 159—167. Discuss., 207—222 (англ.).—Изучена кинетика изменения электропроводности λ тонкой пленки CuO при адсорбции (Ад) на ней $O_2$ при 174 и 200°. После каждого впуска $O_2$ при давл. $10^{-4}$—$10^{-2}$ *мм* рт. ст. λ растет и достигает равновесного значения. При давлении $>10^{-2}$ *мм* рт. ст. изменение λ прекращается. При откачке λ снова уменьшается, но не достигает первоначального значения. Вычислены изотермы и кинетич. кривые Ад в предположении, что число адсорбированных молекул пропорционально $\lambda^2$. Подсчитано, что после откачки до $10^{-5}$ *мм* рт. ст. ~35% поверхности еще покрыто атомами O. Ад описывается ур-нием Ленгмюра и соответствующим ему кинетич. ур-нием. Кинетич. ур-ние Зельдовича — Рогинского опытным данным не удовлетворяет. Сделан вывод, что диссоциация не является стадией, контролирующей скорость Ад, что подтверждается также измерениями магнитной восприимчивости. Полученные результаты могут служить основой для создания более строгой теории электронных переходов при хемосорбции и катализе на полупроводниках. А. Клячко

**6Б685. Теплоты адсорбции и изотермы адсорбции низкокипящих газов на графоне.** Pace E. L., Siebert A. R. Heats of adsorption and adsorption isotherms for low boiling gases adsorbed on graphon. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 8, 961—963 (англ.).—Изучена адсорбция (Ад) Ar, $N_2$, Ne, ортодейтерия, параводорода и изотопа He вблизи их т-р кипения на саже графон с высокой однородностью поверхности. Получены также калориметрич. и изостерич. теплоты Ад для этих систем. Вычисленная по БЭТ уд. поверхность изученного образца графона варьировала от 86 до 266 *м²/г* в зависимости от природы газа. Кривые дифференциальных теплот Ад в функции от адсорбированного кол-ва имеют в области монослоя характерные максимумы для Ar, $N_2$, Ne, плоские ступени — для $D_2$, $H_2$, значительное снижение — для He. А. Карнаухов

**6Б686. О низкотемпературном окислении органических материалов.** Леонтьев А. К., Померанцев В. В. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 4, 940—946.—Самовозгорание органич. материалов обусловлено их низкотемпературным окислением, которое в свою очередь связано с адсорбцией и десорбцией (Дс) продуктов р-ции адсорбированного кислорода. Исследование процессов сорбции и Дс производилось на каменном угле, газовом угле, крахмале и свекловичном сахаре в интервале т-р 40—140°. Показано, что среди продуктов Дс основное место занимает $CO_2$; при т-ре > 100° начинается Дс CO и $CH_4$. С увеличением кол-ва поглощенного $O_2$ энергия активации сорбции $O_2$ увеличивается, а энергия активации Дс $CO_2$ — уменьшается. И. Гуревич

**6Б687. Адсорбция на поверхности раздела растворов ионных поверхностноактивных веществ и твердых тел.** Тамаки К. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 6, 283—288 (японск.).

**6Б688. Исследование процесса сорбции катионов и воды в бентонитовых глинах. II. Две фракции сорбированных катионов.** Эйриш М. В. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 4, 657—662.—Методом кондуктометрич. титрования суспензии кислых (КБ) и бариевых (ББ) бентонитов исследуется строение двойного электрич. слоя. При титровании КБ основаниями наблюдаются 2 стадии: титрование H+ диффузионного слоя и титрование $Al^{3+}$ в слое Штерна. Первая стадия не зависит от катиона основания, вторая — зависит; полнота титрования возрастает в лиотропном ряду. При титровании ББ сульфатами электропроводность почти не изменяется вплоть до эквивалентной точки, что говорит о малой подвижности катионов металлов в диффузной части слоя. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 15, 60784. Г. Либинсон

**6Б689. К вопросу о связи структуры минералов с их флотационными свойствами.** Бакакин В. В. «Ж. структурн. химии», 1960, 1, № 2, 162—169.—Показана роль структурных представлений в решении некоторых вопросов флотационных свойств на примере ряда окисленных минералов свинца, для которых гидратируемость поверхности и отношение к сернистому натрию и ксантогенату связаны с величиной некомпенсированного электростатич. заряда поверхности и с характером расположения ионов в поверхностном слое. Резюме автора

**6Б690. Кинетика сорбции флотационных реагентов.** Bogdanov O. S., Podnek A. K., Hainman V. J., Mikhailova N. S. Kinetics of flotation reagent sorption. «Preprint. Internat. Mineral Process. Congr». (1960), № 11, 12 pp., ill. (англ.; рез. франц., нем., русск.).—Методом адсорбционной колонки с использованием радиоактивного трассирования установлено, что начальная сорбция ксантогената (I), $CuSO_4$ и др. реагентов на минералах при степени покрытия менее мономолекулярной подчиняется ур-нию Фрейндлиха. Рассматривается ионообменная сорбция реагентов на минералах. При сорбции I на частично окисленном галените $Pb^{2+}$ связывается одной валентностью с решеткой, а другой — с I. Г. Либинсон

**6Б691. Влияние pH на адсорбцию тридециламина на минералах.** Митрофанов С. И., Кушникова В. Г. «Цветн. металлы», 1960, № 10, 1—4.—Определена неравновесная адсорбция (Ад) тридециламина на пирите, галените, сфалерите, халькопирите, смитсоните, каламине, кальците, доломите, барите, магнетите, гематите, кварце и хризоколле в зависимости от pH. Максимум Ад амина для большинства минералов с различными анионами и катионами наблюдается при pH ~10; исключением являются магнетит и хризоколла. Формы полученных изотерм Ад в зависимости от pH указывают на то, что основную роль играет Ад иона $RNH_3^+$. Однако резкое возрастание Ад на большинстве минералов после перелома кривых при pH 7—8 указывает на наличие соадсорбции $RNH_3^+$ и $RNH_2$. Пики на адсорбционных кривых при pH ~10 наблюдаются как при мономолекулярной, так и при средней плотности адсорбционных пленок выше монослоя. Резюме авторов

**6Б692. Сето Геттер — его химическая структура и водородно-геттерные свойства.** Vucht J. H. N. van. The Ceto Getter-its chemical structure and hydrogen gettering properties. «Vacuum», 1960, 10, № 1-2, 170—177 (англ.).—Четвертичный сплав Th — Ce — La — Al, носящий название Сето, применяется в качестве неиспаряющегося геттера. При изучении тройной системы Th — Ce — Al найдено, что она обладает кристаллич. структурой типа $CuAl_2$, весьма близкой к структуре бинарного соединения $Th_2Al$. Изучены свойства $Th_2Al$, Сето и промежуточных соединений по отношению к $H_2$. Структура продуктов р-ции исследована при комнатной т-ре и т-ре жидкого $N_2$ рентгенографич. и нейтронографич. методами и дополненными измерениями ядерного магнитного резонанса. Из измерений равновесного давления $H_2$ в интервале 250—700° выведены некоторые термодинамич. характеристики, а также вычислены равновесные давления при более низких т-рах. На основе простой модели проведено кинетич. исследование процесса автокаталитич. сорбции. Р. А.

**6Б693. О силикагеле.** Kohlschütter H. W. Über Silicagel. «Chimia», 1960, 14, № 8, 285—292 (нем.).—Силикагель (СГ) рассматривается с двух точек зрения: как высокомолекулярное в-во и как высокодисперсное в-во. Рассматривается также хим. строение поверхности СГ, наличие на ней гидроксильных

групп, и обсуждаются возможности их замещения другими хим. группами, в частности триметилхлорсиланом. Обращается внимание на роль OH-групп при адсорбции на поверхности СГ катионов. А. Карнаухов

6Б694. **К теории корпускулярного строения ксерогелей. I. Получение силикагелей из больших глобул с разным числом касаний и их исследование адсорбционным методом.** Киселев А. В., Погосян Т. А. «Коллоидн. ж.», 1960, 22, № 3, 314—322 (рез. англ.).—С целью колич. изучения адсорбционным и электронномикроскопич. методами генезиса силикагелей (СГ) был получен золь кремневой к-ты с большими размерами частиц (~300 А), а из него — гидрогель. СГ из гидрогеля получен двумя способами: обычной сушкой на воздухе (СГ1) и замораживанием гидрогеля в вакууме с последующей сублимацией воды (СГ2) (для исключения стягивающих скелет геля сил поверхностного натяжения среды). Структура обоих образцов исследовалась по адсорбции паров бензола. Найдено, что их уд. поверхность и, следовательно, размеры первичных частиц (согласно теории корпускулярной структуры СГ, РЖХим, 1955, № 6, 20890) одинаковы, а объем пор резко различен. Он больше у СГ2, что свидетельствует о более рыхлой упаковке его частиц, чем у СГ1. Сделан вывод, что первичные частицы кремнезема при переходе из гидрогеля в СГ не теряют своей индивидуальности, но могут упаковываться с различной плотностью в зависимости от условий получения СГ. Это обусловливает различие изотерм адсорбции для этих образцов на стадиях полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации. А. К.

6Б695. **О действии размалывания на глинистые минералы и влиянии поверхности на поглощение ионов аммония и метиленового голубого. Часть II. Влияние поверхности на поглощение ионов аммония и метиленового голубого.** Bartholomä Hans-Dieter, Schwiete Hans-Ernst. Über die Mahleinwirkung auf Tonminerale und den Einfluß der Oberfläche auf die Anlagerung von Ammoniumionen und Methylenblau. II. Teil. Der Einfluß der Oberfläche auf die Anlagerung von Ammoniumionen und Methylenblau. «Ziegelindustrie», 1960, 13, № 12, 421—427 (нем.).—Изучена зависимость свойств глинистых минералов — каолина из Цеттлица (КЦ), бентонита из Майнбурга (БМ) и хлорита из Арендаля (ХА) — от степени измельчения. Величина уд. поверхности $S$ вначале увеличивается с измельчением КЦ, затем падает вследствие слипания частичек глины. В БМ отмечено только уменьшение $S$ с измельчением. Параллельно с измельчением происходит повышение растворимости отдельных составных частей КЦ, БМ и ХА в р-ре HCl. Поглощение $NH_4^+$-ионов и метиленового голубого изменяется симбатно с изменением $S$ для КЦ и БМ. Часть I см. РЖХим, 1961, 1Б717. Г. Елькин

6Б696. **Пористая структура активных углей. IX. Взаимодействие между углем и перекисью бензоила в изопропиловом спирте.** Turuizumi Akie. «Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sci.», 1960, 81, № 7, 1007—1011, A72 (японск.; рез. англ.).—В интервале 0—40° путем изучения адсорбции и хим. р-ций исследована скорость р-ции разложения перекиси бензоила (I) в изопропиловом спирте в присутствии углей с различной структурой, полученных из сахара ($SZ_4$, $S_4$, $SA_4$) и технич. угля УТ, активированного водяным паром. Только в одном случае — в присутствии угля $S_4$ — имеет место чисто физ. адсорбция I, в остальных случаях происходят также хим. р-ции. Эти угли обладают большей уд. поверхностью, и при т-рах выше 40° I превращается в бензойную к-ту. По-видимому, угли сначала каталитически разлагают изопропиловый спирт, а затем реагируют с I с образованием бензойной к-ты. Сообщение VIII см. РЖХим, 1961, 5Б807. И. Гуревич

6Б697. **Успехи в способах разделения смесей методами дифференциальной миграции.** Mistretta A. G. Progress in fractionatcon procedures. Differential migration methods: 1959. «Microchem. J.», 1960, 4, № 3, 289—305 (англ.).—Обзор работ за 1959 год. Библ. 112 назв.

6Б698. **Теория и экспериментальная проверка роли различных факторов в газовой хроматографии.** Туркельтауб Н. М., Жуховицкий А. А. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 291—299.—Пользуясь предложенными ранее (РЖХим, 1958, № 7, 20818) критериями разделения, связывающими разделительную способность колонки с расстоянием между максимумами пиков на хроматограмме и шириной пиков μ, авторы исследовали влияние различных факторов на разделение. При выборе адсорбента главную роль играет разность теплот адсорбции компонентов. Исследование влияния природы газа-носителя ($H_2$, $CO_2$, воздух) на разделение смеси He — CO — $CH_4$ на угле показывает, что, в соответствии с теорией, зависимость μ от мол. веса газа-носителя различна при разной линейной скорости потока α. Исследовано влияние α на μ для этана при различном зернении силикагеля, влияние длины слоя сорбента ($L$) на разделение и роль детектора. Рассмотрены особенности газожидкостной хроматографии, где, кроме природы неподвижной фазы и твердого носителя, важную роль играет соотношение между их колвами, имеющее оптимальное значение для каждой пары р-ритель — носитель, и соотношение между $L$ и диаметром колонки. Исследована зависимость $\mu\sqrt{L}$ от α при различном сечении колонки. График показывает наличие трех областей, соответствующих молекулярной диффузии, гидродинамич. перемешиванию и внешнедиффузионной кинетике. $\mu\sqrt{L}$ не зависит от сечения в пределах 0,11—0,71 *см*². Б. Анваер

6Б699. **Противоточный электрофорез на бумаге. IV. Определение пористости и коэффициента извилистости хроматографических бумаг. V. Геометрическое строение хроматографической бумаги.** Gegenstromelektrophorese auf Papier. IV. Vacík J., Cabicar J. Bestimmung der Porosität und des Tortuosskoeffizienten von Chromatographierpapieren. V. Vacík J., Grubner O., Dvorak J. Geometrische Struktur von chromatographischem Papier. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 2, 404—409; № 3, 625—635 (нем., рез. русск.).—*IV*. Разработан новый метод определения пористости влажной хроматографич. бумаги по кинетике испарения воды из бумаги. Для измерения электропроводности бумаги разработан метод определения электропроводности пористой среды наполненной р-ром электролита. Расчет коэф. извилистости проведен комбинированием обоих методов.

*V*. У нескольких сортов хроматографич. бумаги исследованы структурные параметры, а именно пористость, коэф. извилистости, уд. поверхность, уд. пронициемость и величина пор. Геометрич. строение бумаги как пористого носителя исчерпывающе характеризуется этими параметрами. Для их определения авторы использовали метод протекания, гравиметрич. и кондуктометрич. методы. Сообщение III см. РЖХим, 1957, № 1, 595. V. Knesslová

6Б700. **Методы электромиграции. II. Связь между строением производных антрахинона и их подвижностью при электрофорезе на бумаге. III. Подвижность некоторых азокрасителей *I*- и γ-кислот.** Franc J., Wurst M. Elektromigrationsmethoden. II. Beziehung zwischen der Struktur der Anthrachinonderivate und ihrer Beweglichkeit bei der Papierelektrophorese. III. Beweglichkeit einiger Azofarbstoffe der I- und γ-Säure. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 3, 657—662, 663—667 (нем.; рез. русс.).—*II*. Описанным в предыдущем сообщении (РЖХим, 1959, № 18, 63879) методом изучено влияние пространственного располо-

жения антрахиноновых производных на величину групп в молекулах и знак их подвижности ($u$) при электрофорезе на бумаге. Для индентификации отдельных производных применен электрофорез в сочетании с хроматографией на бумаге. Из полученных значений $R_f$ вычислен хроматографич. эквивалент водородной связи $R_E$. Резюме авторов

*III.* Измерены $u$ 11 азокрасителей, полученных из *I*- и из γ-кислот, и изучена возможность однозначной идентификации азокрасителей сочетанием электрофореза и нисходящей хроматографии на бумаге. Исследовано влияние на $u$ и $R_f$ групп $-N{=}N-C_6H_5$; $-SO_3H$, $-NO_2$ и внутримолекулярной водородной связи. Н. Фукс

6Б701. **Быстрое измерение функции распределения в системе ионит — раствор с применением радиоактивных изотопов.** Alexa J. Schnellbestimmung der Verteilungsfunktion im System Ionenaustauschér-Lösung unter Anwendung radioaktiver Isotopen. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 3, 706—710 (нем.; рез. русск.).—Функцией распределения (ФР) называется зависимость коэф. распределения *K* иона между твердой и водн. фазой от молярности комплексообразующего элюента. Целью работы было упрощение, ускорение и стандартизация измерения ФР. Опыты проводились с системой Амберлит IR-120 — радиоактивные редкие земли ($Pr^{142}$ и $Eu^{152+154}$) — молочная к-та в аппаратуре, состоящей из стаканчика с мешалкой, стеклянного и каломельного электродов, присоединенных к pH-метру. В стаканчик погружен капилляр с впаянным пористым фильтром, соединенным резиновой трубкой с проточным счетчиком и шприцем. Эта аппаратура дает возможность измерения импульсов как после сорбции, так и после десорбции при постепенном повышении конц-ии комплексообразующего реактива. Главное преимущество метода — для измерения ФР достаточны одна навеска ионита и один р-р. Для установления равновесия достаточно ~40 мин. V. Tomášek

6Б702. **Внутреннедиффузионная динамика в линейной области сорбции на ионообменных смолах.** Гольберт К. А., Мясников И. А. В сб. «Хроматография ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 162—169.—Экспериментально проверены расчетные методы, предложенные ранее авторами (РЖХим, 1954, №7, 21437), и исследован характер динамики ионообменной сорбции микрокомпонентов из конц. р-ров электролитов. Результаты опытов и сопоставление их с данными расчетов указывают на преобладающую роль внутренней диффузии как контролирующего кинетич. процесса. Г. Елькин

6Б703. **Сорбция органического аниона красителя кислотного алого на слабоосновном анионите АН-15.** Либинсон Г. С., Савицкая Е. М., Брунс Б. П. «Высокомолекул. соединения», 1960, **2**, № 10, 1500—1507 (рез. англ.).—Показано, что сорбция аниона кислотного алого (I) на OH-форме анионита АН-15 происходит с установлением ложных равновесий. Сорбция протекает в поверхностном слое зерен смолы, что подтверждено микронаблюдением срезов зерен. Равновесная сорбция I на АН-15 в зависимости от конц-ии HCl протекает сложно, проходя через максимум. Последнее объясняется увеличением емкости смолы с ростом конц-ии HCl (падение величины pH и увеличение ионной силы р-ра). Г. Либинсон

6Б704. **О восстановлении разрушенных анионообменных смол.** Yamamoto Takao, Kanie Teruyuki, Kodama Kazunobu. «Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sci.», 1960, **81**, № 7, 1175—1176, A82 (японск.; рез. англ.).—Разрушенные окислением аниониты имеют в ИК-спектре характеристич. полосу поглощения карбоксильной группы (РЖХим, 1961, 4Б712). При обработке подобных анионитов гидразином или $Na_2SO_3$ указанная полоса в спектре исчезает, а также восстанавливается солерасщепляющая емкость. Резюме авторов

6Б705. **К изучению изотопного обмена на ионообменных смолах.** Dumitru M., Constantinescu O., Ionescu S. Contribuții la studiul schimbului izotopic pe rașini schimbătoare de ioni. «Studii și cercetări fiz. Acad. RPR», 1960, **11**, № 2, 383—396 (рум.; рез. русск., франц.).—Изотопный обмен ионов $Co^{2+}$ и CS+ на сульфополистироловой смоле KU-2 в статич. условиях быстрее протекает в случае CS. Исследован процесс обмена ионов изотопов CS, Co(2+) и Pr в динамич. условиях. Рассматривается механизм восстановительного процесса при обмене Co(2+) в водн. р-рах органич. р-рителей (ацетон, спирт). Г. Л.

6Б706. **Исследование равновесия ионного обмена кальций — барий с помощью мембранных электродов.** Bose Saroj Kumar. A study of calcium — barium ion exchange equilibrium with the help of membrane electrodes. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, **37**, № 3, 189—194 (англ.).—По величине э.д.с. между р-рами $BaCl_2$ и смеси $BaCl_2 + CaCl_2$ известной конц-ии с помощью 4 мембранных электродов, приготовленных из глин, определено отношение подвижностей *U* ионов $Ca^{2+}$ и $Ba^{2+}$ описанным ранее методом (РЖХим, 1956, № 6, 15778; № 23, 74509; 1958, № 10, 31920; 1960, № 1, 637). Мембраны, наиболее различающиеся по величине *U*, использованы для определения активностей отдельных катионов в их смеси. По величине активностей $Ca^{2+}$ и $Ba^{2+}$ в твердой и жидкой фазах вычислена константа равновесия обменной р-ции $Ca(\text{глина})_2 + BaCl_2 \rightleftarrows CaCl_2 + Ba(\text{глина})_2$; твердая фаза после отделения центрифугированием диспергировалась в воде, Ca- и Ba-глины приготовлялись путем добавления CaO и BaO к электродиализированному монтмориллониту из Падегаона, Бомбей. А. Чемоданов

6Б707. **Катионный обмен между коллоидальной глиной и смолой в воде и в водном спирте в функции концентрации дисперсной фазы.** Chatterjee Amalesh. Cation exchange between colloidal clays and resins in water and aqueous alcohol as a function of the concentration of the dispersed phase. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, **37**, № 7, 395—400 (англ.).—Изучен обмен между различными кол-вами ионообменной смолы в H-форме и суспензиями (Сп) глины, насыщенной ионами $NH_4^+$, $Mg^{2+}$ и $Ba^{2+}$. Кол-во $H^+$-ионов, вступивших в обмен с катионами глины, определялось титрованием щелочью в присутствии KCl. Опыты выполнены как в водной, так и в водно-спирт. среде для определения влияния гидратации ионов на их обмен. Результаты опытов приближаются по своей форме к обычным изотермам адсорбции в случае Mg- и Ba-глин и более прямолинейны в случае $NH_4$-глин. Ионный обмен, как правило, понижается с повышением конц-ии Сп, причем в присутствии этанола уменьшение обменной способности более резко выражено. Е. Пондоева

6Б708. **Исследование взаимодействия H-глин со щелочами и нейтральными солями по определениям активности.** Bose Saroj Kumar. Studies on the interaction of H-clay with alkali and neutral salts by means of activity determinations. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, **37**, № 3, 163—166 (англ.).—Монтмориллонитовая глина переводилась электродиализом в H-форму; параллельный образец глины насыщался катионом металла M, где M = Na, K или Ca. Проведено потенциометрич. исследование р-ций H-глина + MOH; H-глина + MCl и M-глина + HCl; активность иона $H^+$ определялась стеклянным электродом, активность иона металла — с помощью мембранного электрода из глины (РЖХим, 1956, № 6, 15778; № 23, 74509). Результаты потенциометрич. титрования представлены в форме графиков. В. Рабинович

**См. также:** Адсорбция 6Б450, 6Б565, 6Б622, 6К120, 6К121, 6М4, 6М28, 6М209, 6М213, 6П458. Поверхностное натяжение, смачивание 6П522. Исследование поверхностей 6Б556, 6Р69. Хроматография 6Б347, 6Д47, 6Д48, 6Д52, 6Д54, 6Д56, 6Д57, 6Д128, 6Д166, 6Д193, 6Д199, 6Д200. 6Д202—6Д206, 6Д208, 6Д209, 6Д212, 6Д217—6Д219, 6Д229, 6Д230, 6Д232, 6Д233, 6Д234, 6Е58—6Е65, 6Е67, 6И314, 6Л5, 6Л308, 6Л312, 6М14, 6М270, 6С12, 6С25. Электрофорез 6Д25, 6Е68, 6С17, 6С31, 6С83, 6С84. Монослои 6С133. Ионный обмен 6Д424, 6Д50, 6Д51, 6К36, 6Л439, 6С35, 6П84, 6П192, 6П193—6П198

## ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

6Б709. **Исследование свойств торфа и процессов, в нем протекающих, при помощи радиоактивных изотопов.** Воларович М. П. «Коллоидн. ж.», 1960, **22**, № 5, 524—534 (рез. англ.).—Обзор работ лаборатории автора. Библ. 59 назв.

6Б710. **Метод приготовления коллоидного $Au^{198}$.** Del Turco A. M., Pietra R. Su un metodo di preparazione di $Au^{198}$ colloidale. «Minerva nucl.», 1960, **4**, № 7-8, 189—193 (итал.; рез. англ.).—Для приготовления колл. р-ра $Au^{198}$ с активностью 1 *мк/мг* р-р $H_2AuCl_4$ (содержащий 300 *мг* $Au^{198}$) в 30 *мл* бидистиллята восстанавливают р-ром 16,8 *г* глюкозы в 30 *мл* воды и 12 *мл* 20%-ной желатины, к которому за 10 мин. до операции прибавлено 3 *мл* 5 н. NaOH. Полученный зародышевый р-р содержит частицы размером 40—50 А. К новой тождественной порции р-ра $H_2AuCl_4$ добавляют 1 н. р-р соды до pH 9, фильтруют и в течение 20 мин. вливают его в р-р 12 *мл* 20%-ного р-ра желатины, 0,5 *мл* зародышевого р-ра и 26 *мл* бидистиллята при 80°; размер частиц золя 250 ± 50 А. В. Щекин

6Б711. **Определение диаметра частиц микродисперсной фазы посредством ступенчатой автоматической записи изменения веса.** Kassner B. Die Bestimmung von Korndurchmessern mikroskopisch-disperser Phasen durch stufenweise automatische Aufzeichnung von Gewichtsänderungen. «Glas-Instrum.-Techn.», 1960, **4**, № 7, 274—280 (нем.).—Приведены физ. и математич. основы расчета распределения размеров частиц по экспериментально определенным седиментационным кривым (СК). Описано устройство седиментационных весов для автоматич. определения СК. Рассмотрены важнейшие возможные случаи распределения размеров частиц в дисперсных системах. В. Шокин

6Б712. **Однотрубный аппарат для измерения распределения частиц по размеру.** Kobak J., Loveridge D. J. Single tube sedimentation apparatus for the measurement of particle size distribution. «J. Scient. Instrum.», 1960, 37, № 8, 266—269 (англ.).—Описан однотрубный седиментометр (ОТС) для определения распределения частиц по размеру в суспензиях с конц-ией твердой фазы ⩽ 0,05 вес.%. Экспериментально показано, что при достаточно точном изготовлении ОТС результаты измерений в разных экземплярах ОТС совпадают. Данные, полученные на ОТС и другими методами, удовлетворительно согласуются между собой. Ф. Мурашкевич

6Б713. **Различие между электропроводностью анионных и катионных поверхностно-активных веществ.** Kondo Tamotsu, Meguro Kenjiro. «Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sci.», 1960, 81, № 7, 1047—1049, A74 (японск.; рез. англ.).—При величине их электропроводности λ ниже и выше крит. конц-ии мицеллообразования, анионактивные в-ва с различными противоионами располагаются в одинаковом порядке, катионактивные — в обратном порядке. Это можно объяснить, если принять во внимание подвижность и кол-во противоионов, фиксированных на поверхности мицеллы. Определение кол-ва фиксированных ионов произведено с учетом взаимодействия между ионами мицеллы и диполями, индуцированными ими в противоионах, и кулоновых сил. Найдено, что в случае катионактивных в-в нельзя пренебрегать взаимодействием между ионами мицеллы и диполями (вследствие большой поляризуемости, противоанионов) и что кол-во закрепленных противоионов увеличивается с усилением взаимодействия между ионом и диполем. Отсюда сделан вывод, что λ анионактивных в-в с одним и тем же поверхностно-активным ионом определяется главным образом подвижностью противоионов, а λ катионактивных в-в — кол-вом противоионов, не связанных с мицеллой. Резюме авторов

6Б714. **Зависимость флотируемости антимонита от величины дзета-потенциала.** Дерягин Б. В., Шукакидзе Н. Д. «Докл. АН СССР», 1960, **134**, № 2, 376—379.—Рассмотрен вопрос о прорыве смачивающей пленки при «элементарном акте» флотации — прилипании минер. частицы к пузырьку воздуха. Объяснение такого прилипания дается на основе теории гетерокоагуляции в р-рах электролитов (РЖХим, 1955, № 19, 42730). Сила отталкивания *P*, препятствующая утоньшению пленки толщиной *h*, складывается из электростатич. и ван-дер-ваальсовой слагающей. Положив $P = 0$ и $dP/dh = 0$, авторы получают ур-ние для нахождения величины *h*, при которой исчезает силовой барьер, т. е. происходит беспрепятственная флотируемость. Для достаточно разб. р-ров электролитов и малых значений потенциала поверхности выведен критерий флотируемости: $m = \alpha D\xi^2/A < C$, где *d* — толщина ионной атмосферы, *D* — диэлектрич. проницаемость воды, $A \approx 3 \cdot 10^{-13}$ *эрг*, $C \approx 3$. Этот критерий позволяет определить значение ξ-потенциала частиц данного материала, при котором возможно его наиболее полное извлечение. Экспериментально исследовалась флотируемость антимонита крупностью 0,15—0,043 *мм* в средах с pH 3—9 с *н*-гексиловым спиртом в качестве пенообразователя. pH сильно влияет на величину и на флотируемость, вспениватель же почти не влияет на ξ. Показано, что при $m < 3$ извлечение в согласии с теорией превышает 90%, а при $m > 3$—4 сильно падает. С. Баканов

6Б715. **О механизмах действия нейтральных электролитов на связь частиц в коагуляционной структуре.** Фукс Г. И. «Докл. АН СССР», 1960, **132**, № 1, 164—167.—Исследовано влияние электролитов на элементарный акт взаимодействия частиц. С этой целью применялась разработанная ранее методика (РЖХим, 1959, № 5, 14811; № 12, 41785; 1960, № 20, 80448). В приборе с дисками расстояние между поверхностями менялось от 3—5 до 0,02 μ, контактное давление *P* — от 0,04 до 10 *кГ/см*², в трибометре *P* было 50—550 *кГ/мм*². Результаты опытов показывают, что кинетич. связь плоских частиц, выраженная временем их отлипания, существенно зависит от состава окружающего их р-ра, определяющего и толщину остаточного слоя *h*(мин.), т. е. зазор между поверхностями, устанавливающийся при заданном не слишком большом *P*. *h*(мин.) определяется конц-ий р-ра *C*, числом зарядов противоионов и их радиусом. С повышением *P* и, соответственно, убыванием *h* роль радиусов ионов уменьшается, а при высоких *C* уменьшается и влияние числа зарядов ионов. Сопротивление утоньшению остаточного слоя с ростом *C* до 5—10 *мг-экв/л* растет, а затем почти не меняется. Результаты измерения силы отталкивания, препятствующей сближению поверхностей, совпадают с теорией при *C* 8—10 *мг-экв/л*. Изменение трения в зависимости от состава р-ра не соответствует выражению для силы отталкивания диффузных слоев, и коэф. трения определяется числом зарядов противоионов, что, по мнению автора, свидетельствует о механизме действия ионов, не связанном с зарядом поверхности. С. Баканов

**6Б716. Процесс очистки золя гидроокиси железа смешанными ионитами.** Sierocka Michalina, Rutkówna Elżbieta. Przebieg oczyszczania zolu uwodnionego tlenku żelazowego na jonitach mieszanych. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 2, 697—706 (польск.; рез. русск., англ.).—Исследована очистка свежеприготовленного гидролизом $FeCl_3$ золя гидроокиси Fe с помощью смешанных ионитов. Ход очистки, производившейся динамич. способом, контролировался измерением pH и уд. электропроводности $\varkappa$ золя до и после очистки. В элюате определялось содержание железа и $Cl^-$. Применение смешанных ионитов препятствует коагуляции золя в колонке. Изменение соотношения анионита и катионита в смеси не влияет заметно, а увеличение высоты колонки ускоряет очистку. Рекомендуется применять слабоосновной анионит в смеси с любым катионитом. Наилучшие результаты получены для смеси (1 : 1) анионита Леватит-MIH с катионитом Имак С-12. При очистке золя ионы $Cl^-$ адсорбируются быстрее, чем ионы $Fe^{3+}$. Г. Васильев

**6Б717. Определение размера частиц по светорассеянию. Номограммы для определения размера стержневидных частиц.** Слоним И. Я. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 2, 244—247.—Построены номограммы для расчета длины $L$ и толщины $d$ стержневидных частиц по светорассеянию их суспензий. Для определения $L$ и $d$ по измерениям в проходящем свете требуется знать величину мутности при двух длинах волн $\lambda$; для расчета размера частиц по измерениям в рассеянном свете нужно измерить интенсивность рассеяния под углом 90° и отношение интенсивностей рассеяния под углами 45 и 135° к падающему пучку. Пределы шкал номограмм $L$ 500—6000 А, $d$ 4—400 А, $\lambda$ 3000—8000, относительный показатель преломления 1,10—1,50. И. Слоним

**6Б718. Некоторые свойства катионных поверхностноактивных веществ, полученных из высших глицидиловых эфиров.** Kuwamura Tsunehiko. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1960, 63, № 6, 980—983, A 53—A 54 (японск.; рез. англ.).—Методом цветного индикатора определена критич. конц-ия мицеллообразования $C$(кр.) ряда новых катионактивных соединений $ROCH_2—CH(OH)—CH_2—N^+(R'')X^-$ (I), полученных из глицидиловых эфиров и стандартных катионактивных соединений $RN^+(R')_2X^-$ (II). $C$(кр.) I почти эквивалентно $C$(кр.) II, содержащего в прямой цепи (R) на 2—3 больше метиленовых групп; $\lg C$(кр.) I — линейная функция числа углеродов в алкильной группе I. ИК-спектр твердого или растворенного I показывает, что OH-группа образует сильную интермолекулярную водородную связь типа $A$. На основе этих данных сделано предположение, что соединительный радикал

```
CH₂—CH—CH₂—
 |    |
—O...HO
```
$A$

в I из-за внутренней компенсации ее полярности проявляет себя не как гидрофильная, а как лиофильная группа, эквивалентная ди- или триметиленовой цепи. Резюме автора

**6Б719. Соотношение между диспергирующей способностью водных растворов ряда неионогенных поверхностноактивных веществ в отношении порошка карбоната кальция и гидрофильно-липофильное равновесие этих веществ.** Matsumura Teruo, Iwasaki Koichiro. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 970—973, A 53 (японск.; рез. англ.).—На основе данных по распределению размеров суспендированных частиц произведена оценка диспергирующей способности водн. р-ров ряда неионогенных ПАВ по отношению к порошку $CaCO_3$. Между диспергирующей способностью и гидрофильными свойствами ПАВ найдены следующие соотношения. ПАВ, отличающиеся высокой диспергирующей способностью, обладают умеренными гидрофильными свойствами. Значения гидрофильно-липофильного равновесия (ГЛР) этих ПАВ укладываются в интервал 9—14, а процентное содержание гидрофильных групп в них находится в интервале 45—70%. По диспергирующей способности эти ПАВ могут быть приравнены к пирофосфату Na. ПАВ, обладающие сильными гидрофильными свойствами, характеризуются слабой диспергирующей способностью. Значения ГЛР у них превышают 15, а процентное содержание гидрофильных групп > 75%. Резюме авторов

**6Б720. Структура и старение гелей желатины.** Theimer Walter. Struktur und Alterung von Galatine-Gelen. «Z. Naturforsch», 1960, 15b, № 6, 346—350 (нем.).—Структура гелей желатины (с начальной конц-ией $C$ 1—8%) и ее изменение при старении исследовались с помощью электронного микроскопа. Гели имеют сетчатую структуру, плотность которой увеличивается при возрастании $C$ и старении гелей, протекающем за 10 суток. Расстояния между фибриллами (Ф), образующими сетку, велики по сравнению с их диаметром $d$, равным 40—160 А. В свежеприготовленных гелях преобладают Ф с $d$ 100 А, при старении же наблюдается увеличение содержания Ф с меньшим $d$. Эти результаты противоречат «гистерезисной теории» старения, согласно которой при старении происходит объединение Ф, приводящее к образованию Ф с бо́льшим $d$. На основе полученных данных предложен механизм старения, заключающийся в постепенном переходе золя желатины, находящегося в ячейках сетчатой структуры, в состояние геля. Г. Васильев

**6Б721. Исследование взаимодействий между частицами и средой в суспензиях.** Haddad-Louis W. A., Lemberger A. P. An investigation of particle-medium interactions in suspensions. «J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.», 1960, 49, № 7, 463—466 (англ.).—На реометре Дрэга исследованы реологич. свойства ньютоновских и неньютоновских суспензий (Сп) стеклянных шариков в 10—80%-ных р-рах метилцеллюлозы и других жидкостях. Обработка результатов велась при помощи ур-ния Робинсона $\eta_{sp} = KV(1 - S'V)$ (РЖХим, 1958, № 9, 28123), где $\eta_{sp}$ — уд. вязкость Сп, $V$ — объемная конц-ия твердой фазы, $S'$ — относительный седиментационный объем, $K$ — коэф. трения частиц, связанных с шероховатостью их поверхности, их формой, наличием или отсутствием слоя жидкости вокруг частиц и др. Установлено, что $K$ и $S'$ существенно не изменяются для различных Сп и не зависят от плотности и вязкости жидкой фазы. В то же время эмпирич. ф-ла Оливера для вязкости Сп при условии $k_1 = 0$ может приводиться к виду ур-ния Робинсона, поэтому делается вывод, что параметры $K$ и $S'$ в ур-нии Робинсона имеют физ. смысл. У. Андрес

**6Б722. Развитие импульсной теории вязкости Гудива применительно к псевдопластичным системам.** Gillespie Thomas. An extension of Goodeve's impulse theory of viscosity to pseudoplastic systems. «J. Colloid Sci», 1960, 15, № 3, 219—231 (англ.).—Сделана попытка объяснить результаты реологич. исследований полистиролового латекса в 0,15%-ном р-ре метилцеллюлозы, представляющего собой псевдопластич. систему, на основе импульсной гипотезы Гудива, рассматривающей реологич. явления в дисперсных системах с точки зрения возникновения и разрушения связей между частицами. Экспериментально определены константы скорости флоккуляции и дефлоккуляции латексов. Ур-ние, выведенное из анализа элементарного акта взаимодействия двух частиц латекса, покрытых пленкой метилцеллюлозы, согласуется с эксперим. данными. У. Андрес

**6Б723. Антитиксотропное поведение магнезиальной магмы.** Chong Clifford W., Eriksen Stuart P., Swintosky Joseph V. Antithixotropic behavior of magnesia magma. «J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.», 1960, 49, № 8, 547—552 (англ.).—На реометре Дрэга и вискозиметре Штормера исследованы реологич. свойства и тиксотропное поведение суспензий магнезиальной магмы в воде. Полученные кривые течения и тиксотропного изменения сдвиговой прочности во времени сопоставлялись с аналогичными графиками для геля гидроокиси Al и висмутовой магмы. Установлено необычное тиксотропное поведение исследованных систем, сводящееся к самопроизвольному возврату из состояния геля к состоянию золя. Такой тип дисперсных систем назван авторами антитиксотропным, т. е. обладающим отрицательной тиксотропностью. У. Андрес

**6Б724. Влияние распределения частиц по размерам и обменного катиона на свойства фракционированных гелей бентонитовых суспензий.** Jessen F. W., Mungan Necmettin. The effect of particle size distribution and exchange cation on gel properties of fractionated bentonite suspensions. «J. Petrol. Technol.», 1959, 11, № 12, 74—75 (англ.).—В связи с исследованием реологич. свойств глинистых буровых суспензий (Сп) проведены измерения пластич. вязкости водн. гелей Na-монтмориллонита с частицами 40—0,0025 μ. Установлено, что произведение суммарной поверхности частиц на вязкость геля, образованного из этих частиц, пропорционально сумме произведений вязкости Сп каждой фракции на суммарную поверхность этой фракции. Существенное влияние на вязкость и прочность гелей оказывает наличие ионов $Ca^{2+}$ и $Na^{+}$. У. Андрес

**6Б725. Измерение распределения частиц по размерам и концентрации папиросного дыма конифугой.** Keith C. H., Derrick J. C. Measurement of the particle size distribution and concentration of cigarette smoke by the «Conifuge». «J. Colloid Sci.», 1960, 15, № 4, 340—356 (англ.).—Измерена конц-ия и исследовано распределение размеров *d*-частиц папиросного дыма (ПД) с помощью конифуги. Приведена ее конструкция, принцип работы, методика калибровки, методика получения препарата и его обработки. Конструкция конифуги позволяла эффективно собирать частицы ПД с $d = 0{,}05$—10 μ. Начальная исходная конц-ия ПД составляет $\sim 3 \cdot 10^9$ *см*$^3$ и уменьшается во времени вследствие коагуляции в соответствии с ур-нием Смолуховского. Распределение *d* устойчиво воспроизводится для однотипных папирос и лежит в интервале 0,1—1 μ с максимумом между 0,2—0,25 μ. Распределение меняется с возрастом ПД и при фильтрации его через слой табака или табачный фильтр. Распределение в ПД, не прошедшем слой табака, сдвинуто в сторону мелких частиц с максимумом при 0,15 μ. В. Шокин

**6Б726. Измерение величины частиц по спектрам Тиндаля высшего порядка ($\theta_1$-методом).** Kitani Susumu. Measurement of particles sizes by higher order tyndall spectra ($\theta_1$ method). «J. Colloid Sci.», 1960, 15, № 4, 287—293 (англ.).—С теоретич. точки зрения оценивается возможность определения среднего размера частиц *r* в аэрозоле путем измерения углового положения $\theta_1$ первой красной линии в спектрах Тиндаля высшего порядка. Сопоставлением полученных ранее автором (РЖХим, 1958, № 7, 20851) эксперим. данных с теорией показано, что *r* монодисперсного аэрозоля (в μ), состоящего из сферич. частиц, со стандартным отклонением не более 0,12 μ может быть вычислен по $\theta_1$ (в градусах) из ур-ния $\lg(\theta_1/10 + 1{,}43 \lg(10r) = 1{,}43$ для любых значений относительного коэф. преломления кроме 2,0. В. Шокин

**6Б727. Образование аэрозолей из газообразных загрязнений воздуха.** Prager Manfred J., Stephens Edgar R., Scott William E. Aerosol formation from gaseous air pollutants. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 6, 521—524 (англ.).—Для изучения механизма образования раздражающего тумана в Лос-Анжелесе исследовано тиндаллиметрич. методом образование аэрозоля в камере из смесей $NO_2$ с различными газообразными углеводородами (иногда в присутствии $SO_2$) при освещении камеры ртутной лампой. В отсутствие $SO_2$ все испытывавшиеся углеводороды, за исключением циклических и диолефинов, почти не образуют аэрозолей. При добавлении $SO_2$ все типы углеводородов за короткий период облучения образуют устойчивые аэрозоли. Ю. Скорецкий

**6Б728. Применение паутины в аэрозольных исследованиях.** Cogswell Richard V., Lewis Helen M., Kracke Robert D. Use of spider silk in aerosol research. «Amer. Industr. Hyg. Assoc. J.», 1960, 21, № 3, 263—264 (англ.).—Описан метод изучения различных свойств капелек жидкостей (напр., скорости испарения) путем подвешивания их на паутинках диам. <0,2 μ. В. Шокин

**6Б729. Изучение рассеяния дыма йодистого серебра в замкнутом сосуде.** Жигаловская Т. Н., Балабанова В. Н. «Изв. АН СССР. Сер. геофиз.», 1960, № 6, 903—905.—Измерено осаждение дыма AgJ на стенках вертикальной цилиндрич. камеры емк. 13 *м*$^3$ при наличии направленного вверх температурного градиента $\sim 0{,}5$ *град/м*. Плотность осадка на вертикальных и горизонтальных стенках — одного порядка величины. В теоретич. расчете осаждения принималось, что диффузия аэрозоля к стенкам осуществляется за счет «местной» турбулентности и что перемешивания всего объема воздуха в камере не происходит, т. е. использована классич. теория диффузии с формальной заменой *D* (мол.) на *D* (турб.). Для *D* (турб.) получено значение $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ *см*$^2$/*сек*. Н. Фукс

**6Б730. Испускание химически активных частиц при окислении алюминия.** Ген М. Я., Петров Ю. И. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 6, 1361—1363.—Описан эффект почернения рентгеновской пленки при контактировании ее в атмосферных условиях со свежеприготовленной в вакууме поверхностью Al (осадком аэрозоля Al). Авторы показали, что этот эффект обусловлен хим. действием весьма активного агента (возможно озона), выделяемого при окислении Al. Н. Борисов

**6Б731. Сдувание осажденной пыли.** Bagnold R. A. The re-entrainment of settled dusts. «Internat. J. Air Pollut.», 1960, 2, № 4, 357—363 (англ.).—Сдувание зависит от ряда факторов, связанных как с составом и структурой осадка, так и характером сдувающего потока. Показано, что при установившемся режиме потока процесс сдувания можно характеризовать градиентом скорости течения (Г). Значение Г, при котором начинается сдувание, убывает с уменьшением размера частиц *d*, проходя через минимум при $d \sim 100$ μ. Последующее увеличение крит. значения Г с уменьшением *d* обусловлено вязким характером потока и возрастающими силами когезии. Сдувание более тонких порошков может, однако, происходить при баллистич. ударе частиц с $d > 100$ μ о поверхность осадка или при наличии неровностей на этой поверхности. Ф. Мурашкевич

**6Б732. О распределении размеров капель, полученных диспергированием.** Steidl H., Vlček J. Zur Frage der Verteilung der charakteristischen Dimension dispergierter Tropfen. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 1, 291—293 (нем.; рез. русск.).—Произведена эксперим. проверка высказанного авторами предположения, что при диспергировании жидкости в жидкости путем механич. перемешивания схема распада диспергируемой жидкости аналогична с предложенной Колмогоровым для процесса измельчения твердых тел. В этом случае кривая распределения диаметров капель эмульсии должна подчиняться логарифмически нормальному закону (если не имеет места какой-либо вто-

ричный процесс). Чтобы избежать искажений, связанных со взятием пробы, проверка производилась на эмульсиях, капли которых удавалось переводить путем конденсации в твердое состояние, не нарушая при этом характера распределения размеров. Полученная на основании микроскопич. измерений кривая распределения почти совпадает с теоретической. И. Гуревич

6Б733. **Аномальное поведение аэрозоля, полученного распылением монодисперсного полистирольного латекса.** Langer G., Lieberman A. Anomalous behavior of aerosol produced by atomization of monodisperse polystyrene latex. «J. Colloid Sci.», 1960, **15**, № 4, 357—360 (англ.).—При изучении распределения размеров аэрозольных частиц, полученных путем распыления монодисперсного полистирольного латекса, обнаружена значительная полидисперсность частиц. Причиной этого является содержащийся в латексе стабилизатор, образующий весьма прочное соединение с водой, разрушаемое лишь нагреванием до $\sim 350°$; но при этом происходит также частичное разложение полистирола. В. Шокин

6Б734. **Сила, действующая на малую аэрозольную частицу (большие числа Кнудсена) в поле температур при бесконечно малом градиенте температуры.** Hughes William H. Thermal force on particulate material at high Knudsen numbers in the absence of a thermal gradient. «J. Colloid Sci.», 1960, **15**, № 4, 307—312 (англ.).—Рассмотрена задача о движении абсолютно черной сферич. частицы с радиусом $r \ll \lambda$ (длины пробега газовых молекул) между двумя бесконечными плоскостями, имеющими разную т-ру. Предполагается, что теплопроводность материала частицы много меньше теплопроводности окружающего газа и что зоны поверхности частицы находятся в тепловом равновесии с плоскостями и имеют таким образом разную т-ру. Молекулы газа, испаряясь с поверхности частицы после удара и адсорбции, передают частице импульс отдачи, неодинаковый для обеих полусфер. Зависимость плотности газа от т-ры не учитывается, т. е. принимается, что градиент т-ры пренебрежимо мал и изменение т-ры в газе на расстоянии $2r$ равно нулю. Обычным методом проведен приближенный расчет результирующей силы воздействия окружающих газовых молекул на частицу. Приравнивая ее силе сопротивления, автор находит скорость движения частицы в таком тепловом поле. При сделанных предположениях эта скорость не зависит от размера частицы, давления и т-ры газа, а лишь от его состава и т-ры плоскостей. С. Баканов

6Б735. **Исследование активности ядер конденсации различной природы.** Михельсон М. Л. «Коллоидн. ж.», 1960, **22**, № 4, 423—428 (рез. англ.).—Путем сравнения характера протекания объемной конденсации на ядрах кондесации (ЯК) размером 0,1—1 μ, состоящих из железорудной смачиваемой пыли, плохо смачиваемой угольной пыли и частиц табачного дыма в диффузионной конденсационной камере поточного типа, была исследована их активность. Теоретически показано, что при наличии в воздухе ЯК различной активности, при достаточной конц-ии активной компоненты, происходит избирательная конденсация на ней. Степень активности ЯК убывает в порядке: рудничная пыль — угольная пыль — дымовые частицы — атмосферные ядра. Определение доли активных ЯК проводилось путем сравнительного подсчета в ультрамикроскопе числа укрупненных частиц. Для предотвращения конденсации на атмосферных ЯК в длинноканальной разнотемпературной конденсационной камере (РЖХим, 1956, № 12, 38367) достаточна конц-ия частиц пыли $\geqslant 10^4$ *см*$^3$. В. Шокин

---

**См. также раздел** *Химия высокомолекулярных соединений* **и рефераты:** Дисперсионные системы жидкостей 6И29. Эмульсии 6П103

# В. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Пейдинг*

6В1. **Редкоземельные элементы и возможности их получения.** Рябчиков Д. И., Скляренко Ю. С. В сб. «Редк. металлы и сплавы». М., Металлургиздат, 1960, 171—179.—Обзор. Библ. 32 назв.

6В2. **Новый способ выделения лантана из смеси редкоземельных элементов.** Hubicki Włodzimierz, Wiącek Kazimierz, Wysocka Janina. Nowa metoda wydzielania lantanu z mieszaniny pierwiastków ziem rzadkich. «Przem. chem.», 1960, **39**, № 8, 507—509 (польск.; рез. русск., англ.).—Предложен простой способ выделения La из смеси редкоземельных элементов, заключающийся в последовательном вытравливании р-ром $NH_4NO_3$ свободных от окиси Се лантанидов. Уже третье вытравливание дает $La_2O_3$ 99%-ной чистоты. Повторение процесса вытравливания оставшихся окислов ведет к более полному выделению La. Резюме авторов

6В3. **Новые исследования по химии протактиния.** Михайлов В. А. Успехи химии, 1960, **29**, № 7, 882—898.—Обзор. Библ. 97 назв.

6В4. **К вопросу о получении серы высокой чистоты.** Пашковський М. В., Луців Р. В., Савицький І. В. До питання про одержання сірки високої чистоти. «Укр. фіз. ж.», 1960, **5**, № 3, 418—420 (укр.; рез. русск.).—Описана методика очистки технич. S с помощью вакуумной дистилляции с последующей зонной плавкой. Резюме авторов

6В5. **Очистка теллура.** Forner Hans-Gert. Reinigung von Tellur. «Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle — Wittenberg. Math.-naturwiss. Reihe», 1959, **8**, № 4-5, 727—729 (нем.).—Для получения чистого Те использовано термич. разложение $H_2Te$, образующегося при электролизе Те. Электролиз производился в 15%-ном р-ре $H_2SO_4$ при 0° в U-образном сосуде с Pt-анодом и катодом из Те, наплавленного на Pt-проволоку. Выделяющийся $H_2Te$ в смеси с $H_2$ пропускался через вертикальную кварцевую трубку с внешним обогревом. Образующийся при 400—410° Те ссыпался со стенок трубки в приемник в виде мелкокристаллич. порошка. Выход 30%. Конц-ия носителей тока в полученном продукте $4 \cdot 10^{15}$ *см*$^{-3}$. В. Росоловский

6В6. **Синтез и изучение свойств дипергидрата перекиси лития.** Макаров С. З., Добрынина Т. А. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 8, 1321—1324.—Дипергидрат перекиси лития $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ может быть получен действием конц. $H_2O_2$ на $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ при пониженных т-рах. Препараты $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ стабильны только в том случае, если они полностью освобождены от маточного р-ра. Удаление маточного р-ра из препаратов $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ может быть проведено в вакууме при пониженной т-ре. Индивидуальность соединения $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ подтверждена методами дифференциального термич. и качеств. рентгенофазового анализов. Резюме авторов

6В7. **Изыскание путей получения гидрометасиликата натрия с пятью молекулами воды.** Манвелян М. Г., Бабаян Г. Г., Едоян Р. С., Восканян

С. С. «Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегекагир. Кимиакан гитутюннер, Изв. АН АрмССР. Хим. н.», 1960, 13, № 2-3, 111—116 (рез. арм.).—Изучен процесс обезвоживания $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ до $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ в вакууме; показано, что в статич. условиях удается получить $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ в кристаллич. состоянии только при 17 *мм* рт. ст. и 85—90°; при интенсивном перемешивании, 50°, давл. 75 *мм* рт. ст. и кол-ве проходящего воздуха, равном 0,15 *л/мин*, через 45—50 мин. получается кристаллич. гидрометасиликат натрия. Разработаны условия получения $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ путем кристаллизации из расплава. Резюме авторов

6В8. **Получение микрокристаллической закиси меди.** Delhez Robert. Préparation d'oxyde cuivreux microcristallin. «Ann. Soc. scient. Bruxelles», 1960, Sér. 1, 74, № 2, 129—133 (франц.).—Испытан ряд методов получения $Cu_2O$ (I). Восстановление $CuSO_4$ действием $SnCl_2$ или $NH_2OH \cdot HCl$ и анодное окисление Cu не позволяют получить чистую **I**. Чистая и неизменяемая I получается восстановлением фелинговой жидкости глюкозой, действием NaOCl или $K_2S_2O_8$ на щел. р-р $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (II) и глицерина, а также восстановлением II действием $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (**III**). Наилучшие результаты дает последний метод. К кипящему р-ру 10 *г* III и 5 *г* NaCl в 50 *мл* $H_2O$ прибавляют 25 *мл* 9,1%-ного р-ра II, быстро охлаждают прозрачную жидкость и медленно прибавляют ее к кипящему р-ру 10 *г* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ в 200 *мл* воды; продолжают кипячение до тех пор, пока I не становится темно-коричневого цвета; дают осесть, промывают декантацией водой, отфильтровывают на стеклянном фильтре, несколько раз промывают ацетоном и сушат в вакууме над $CaCl_2$; выход 98%. **И. Рысс**

6В9. **Осаждение галлия с основным карбонатом алюминия и натрия.** Яценко С. П. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 8, 1882—1885.—Исследовано поведение Ga при карбонизации щелочно-содового р-ра, содержащего Al. Состав осадка галлиевого концентрата приближается к ф-ле двойного основного карбоната алюминия (галлия) и натрия $Na_2O(Al, Ga)_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot nH_2O$. Для достижения практически полного (до 95—97%) выделения Ga из р-ра в исследованной области конц-ий на основе принципа соосаждения с двойным основным карбонатом алюминия и натрия необходимо наличие не менее 20-кратного избытка Al. Предлагаются условия карбонизации для извлечения галлиевого концентрата из щелочно-содового р-ра. Резюме автора

6В10. **Вакуумнотермический способ приготовления моносульфида церия.** Самсонов Г. В., Радзиковская С. В. «Укр. хим. ж.», 1960, 26, № 4, 412—417.—Предложен способ приготовления CeS проведением в вакууме р-ции $Ce_2S_3 + CeO_2 + 2C = 3CeS + 2CO$ в 2 стадии (1-я с нагревом шихты стехиометрич. состава при 1500—1600°, 2-я с нагревом продукта 1-й стадии с добавкой 70% $Ce_2S_3$ от стехиометрич. кол-ва при 1650—1700°) либо нагревом в 2 стадии (с промежуточной протиркой) шихты с 70%-ным избытком $Ce_2S_3$ против стехиометрического при 1650°. Резюме авторов

6В11. **Получение и некоторые свойства гексаборида неодима.** Падерно Ю. Б., Фоменко В. С., Самсонов Г. В. «Укр. хим. ж.», 1960, **26**, № 4, 409—411.—Исследованы методы и установлены режимы получения гексаборида неодима в виде порошка и компактных образцов. Проведено исследование ряда физ. свойств полученного продукта и установлена их связь с электронным строением гексаборидов. Р. А.

6В12. **Синтез карбида титана. IV. Реакции в системе TiC — TiO₂.** Kubo Teruichiro, Shinriki Kiichi, Hanasawa Takashi. «Коге кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 4, 575—578, A30 (японск.; рез. англ.).—Изучено получение низших окислов титана с различным содержанием $O_2$ по р-ции TiC с $TiO_2$. Окисел TiO бронзового цвета получен нагреванием смеси 1 моля TiC и 2 молей $TiO_2$ при ~1800°. $Ti_2O_3$ темно-пурпурного цвета получен нагреванием смеси 1 моля TiC и 4 молей $TiO_2$ при ~1500°. Образование TiO из $TiO_2$ и TiC идет в 4 стадии. Сообщение III см. РЖХим, 1961, 4Б492. Из резюме авторов

6В13. **Определение состава фосфата циркония радиометрическим методом.** Коршунов И. А., Шафиев А. И. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. I, 51—52.—Изучен состав фосфата циркония (I), осаждаемого из кислой среды (до 1,0 н.), методом радиометрич. титрования с применением $Zr^{95}$ и $P^{32}$. Установлено, что состав **I** зависит от кислотности среды и от осадителя. При осаждении **I** трех- и двузамещенным фосфатом Na в 0,1—0,8 н. сернокислой среде наблюдалось соотношение для ионов циркония и фосфата, равное 2 : 3. Резюме авторов

6В14. **Безводный перхлорат свинца.** Зиновьев А. А., Кривцов Н. В. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 7, 1418—1422.—Разработан метод получения безводн. перхлората свинца (I). Определены уд. вес и теплота растворения **I**: $d_4^{25} = 4{,}84$ и $L_{2500}^{25°} = 1{,}04$ *ккал/моль*. Термографич. методом изучено поведение **I** при нагревании. Термич. разложение **I** происходит экзотермически. Получено указание на наличие фазового перехода у **I** при 228°. Резюме авторов

6В15. **Образование триметафосфата при дегидратации первичных ортофосфатов щелочных металлов.** Porthault Maurice, Merlin Jean-Claude. Formation de trimétaphosphate au cours de la déshydration des orthophosphates monoalcalins. «C. r. Acad. sci.», 1960, **250**, № 20, 3332—3333 (франц.).—Изучено образование триметафосфатов (ТМФ) при дегидратации безводн. $MH_2PO_4$, где M = Na (**I**), K (**II**), Li (**III**), Rb (**IV**) или Cs (**V**). В токе сухого HCl при 300° из **I** (но не из **II—V**) образуются значительные кол-ва ТМФ; в продукте содержится немного $Cl^-$. При нагревании смесей $MH_2PO_4$ и $NH_4NO_3$ до 300° со скоростью 90 град/час **I** полностью превращается в ТМФ, для очистки которого достаточно 2 перекристаллизации, **II** превращается в ТМФ (на ~50%) и смесь нерастворимых линейных полифосфатов, а **III—V** не образуют ТМФ. **I** нерастворим в расплавленном $NaNO_3$ при 340°, но растворяется по мере дегидратации; образуется ТМФ со следами тяжелых полифосфатов, растворимых в воде. **II** растворяется в расплавленном $KNO_3$ при 370° в кол-ве 20%; образуется ТМФ с выходом меньшим, чем в смесях с нитратом аммония. **IV** растворяется в расплавленном $RbNO_3$ при 340° в кол-ве до 15%; выход ТМФ количественный. **V** полностью растворим в расплавленном $CsNO_3$ при 430°; образуется ТМФ в смеси с малым кол-вом нерастворимых полифосфатов. **III** образует только линейные полифосфаты Li. И. Рысс

6В16. **Изучение условий получения карбида ванадия в вакууме.** Меерсон Г. А., Крейн О. Е. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 9, 1924—1930.—Исследование условий получения карбида ванадия в вакууме позволяет установить, что в процессе взаимодействия $V_2O_3$ с C (ламповая сажа) при 1500—1800 и давл. 0,1—1,0 *мм* рт. ст. получается карбид ванадия, не содержащий $O_2$. Содержание связанного C в карбиде колеблется от 15,5 до 17,8% (в зависимости от условий его получения) вместо 19,05%, отвечающих теоретич. составу VC, что объясняется наличием твердого р-ра VC — V типа вычитания. Установлено, что при 1700—1800° и давл. 1—10 *мм* рт. ст. за 2 часа достигается определенное, максимально возможное при этих условиях насыщение карбида углеродом независимо от наличия свободного C в продукте р-ции (в пределах 1—5%). Однако это максим. значение связанного C не превышает 17,6—17,8% вместо 19,05% в карбиде, отвечающем ф-ле VC. Резюме авторов

6В17. **Изучение устойчивости иона SeCN⁻.** Łodzińska Alicja. Badania trwałości jonu selenocyanianowego. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 3-4, 825—

834 (польск.; рез. русск., англ., франц.).—Теоретически обсужден вопрос о неустойчивости иона $SeCN^-$. Определено значение pH, при котором начинается распад этого иона. Исследовано влияние некоторых катионов на стойкость иона $SeCN^-$. Резюме автора

6В18. **Осаждение солей уранила ароматическими аминами.** Drăgulesçu C., Julean I. Precipitarea sărurilor de uranil cu amine aromatice. «Studii şi cercetări. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ştiinţe chim.», 1959, **6**, № 1-2, 51—57 (рум.; рез. русск., франц.).—Изучены р-ции между нитратом и йодидом уранила в водн. р-ре и органич. аминами (пиридин, хинодин, анилин и *n*-толуидин). Во всех случаях полученный продукт имеет состав $UO_3 \cdot 2H_2O$. Значительная растворимость осадка не позволяет использовать его в аналитич. целях. Из резюме авторов

6В19. **Фториды бериллия. Часть II. Образование фторидов бериллия в растворе.** Sengupta Apurba Kumar. Beryllium fluorides. Part II. Formation of beryllium fluorides in solution. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, **37**, № 5, 291—294 (англ.).—На кривых термометрич. и кондуктометрич. титрования HF р-ром $BeF_2$ проявляется только образование $H_2BeF_4$, являющегося более сильной к-той, чем HF. Кривые кондуктометрич. титрования р-ров $Be(NO_3)_2$ р-ром KF и р-ров KF р-ром $BeF_2$ подтверждают образование $BeF^+$, слабодиссоциированного $BeF_2$ и $BeF_4^{2-}$. Не получено указаний на образование $BeF_3^-$, $BeF_5^{3-}$, $BeF_6^{4-}$ и $HBeF_3$. Попытки применения метода непрерывных изменений (с использованием электропроводности как измеряемого свойства) для изучения систем, содержащих $F^-$ и $BeF_2$ или $BeF_4^{2-}$, не привели к успеху, так как электропроводность не является линейно изменяющимся свойством. Ч. I см. РЖХим, 1957, № 5, 15067. И. Рысс

6В20. **О новой боридной фазе в системе бериллий — бор.** Маркевич Г. С., Кондрашев Ю. Д., Марковский Л. Я. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 8, 1783—1787.—Исследована структура нового борида бериллия состава $Be_5B$. Показано, что этот борид относится к тетрагон. системе с параметрами ячейки: $a$ 3,362 ± 0,002, $c$ 7,036 ± 0,005 kX. Исследованы некоторые физ. и хим. свойства $Be_5B$ и, в частности, р-ция его гидролитич. разложения в к-тах. Показано, что при гидролизе $Be_5B$ образуются субокисные соединения, соответствующие окислу BO. На основании полученных эксперим. данных предложено ур-ние для р-ции гидролиза $Be_5B$. Показано, что $Be_5B$ при разложении HCl дает выход бороводородов до 8% от общего кол-ва B. Резюме авторов

6В21. **О фазах, образующихся в системе хром — бор в области, богатой бором.** Эпельбаум В. А., Севастьянов Н. Г., Гуревич М. А., Жданов Г. С. «Ж. структурн. химии», 1960, **1**, № 1, 64—65.—Установлено наличие в системе Cr — B фазы, отвечающей составу $CrB_6$. Определены параметры решетки этой фазы (тетрагон. сингония): $a$ 5,458, $c$ 7,138 kX, $Z = 4$.

Из резюме авторов

6В22. **О гидридах редкоземельных металлов и возможности их практического применения.** Михеева В. И., Кост М. Е. В сб. «Редк. металлы и сплавы». М., Металлургиздат, 1960, 202—208.—Изложены некоторые результаты работ авторов по синтезу и изучению свойств гидридов Ce. До 200° гидрирование Ce идет с индукционным периодом, при увеличении т-ры скорость гидрирования возрастает, достигает максимума при 250—300°, уменьшается с повышением т-ры до 700° и при дальнейшем росте т-ры вновь увеличивается На кривой т-ра — состав гидрида имеются площадки, отвечающие соединениям $CeH_2$ и $CeH_3$. При нагревании $CeH_3$ теряет 1-й атом H при 150—600° и остальные 2 при 1050—1150°. Плотность в системе Ce — $CeH_3$ имеет минимум при составе $CeH_2$. Гидрид $CeH_3$ весьма химически активен, его полный гидролиз протекает за 40—50 мин.; гидролиз $CeH_2$ длится 20—30 час. Авторы считают, что в $CeH_2$ проявляется металлич. характер связи Ce—H, а $CeH_3$ имеет свойства солеобразного гидрида. В. Росоловский

6В23. **Термическое разложение нитрата празеодима.** Vratny F., Honig J. M. The thermal decomposition of praseodymium nitrate. «Trans. Faraday Soc.», 1960, **56**, № 7, 1051—1058 (англ.).—Изучено термич. разложение безводн. $Pr(NO_3)_3$ при 285, 350, 390, 435 и 485° и сняты ИК-спектры поглощения (~2—15 μ) твердых промежуточных и конечных продуктов разложения $Pr(NO_3)_3$. Показано, что разложение идет через промежуточное образование соединения, содержащего мостиковую группу $NO_2$ (появление в ИК-спектрах полос поглощения мостиковой группы $NO_2$). Состав конечного окисла $PrO_x$ зависит от т-ры разложения; $x$ достигает максим. значения 1,822, по-видимому, в том случае, когда разложение проводят при 385°. Присутствие влаги в $Pr(NO_3)_3$ катализирует разложение. Ю. Х.

6В24. **Амфотерные свойства гидроокисей иттербия и лютеция.** Иванов-Эмин Б. Н., Нисельсон Л. А. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 9, 1921—1923.—Синтезом гексагидроксосоединений иттербия и лютеция $Na_3[Yb(OH)_6]$ и $Na_3[Lu(OH)_6]$ показана амфотерность гидроокисей тяжелых лантанидов. Гексагидроксоиттербиат Na и гексагидроксолютециат Na могут быть синтезированы путем нагревания гидроокиси лантанида с конц. р-ром NaOH при 180—200° в автоклаве. Описаны главнейшие свойства соединений. Метаиттербиат натрия $NaYbO_2$ и металютециат натрия $NaLuO_2$ образуются при нагревании эквивалентной смеси окиси лантанида и соды при 900°. Резюме авторов

6В25. **Природа образующих окраску форм в пероксосульфате титана.** Patel C. C., Mohan M. S. Nature of the colour-forming species in peroxy titanium sulphate. «Nature (Engl.)», 1960, **186**, № 4727, 803—804 (англ.).—Упариванием при 25° р-ра свежеосажденного $Ti(OH)_4$ в рассчитанном кол-ве $H_2SO_4$ и избытке $H_2O_2$ получено красное в-во состава $TiO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (I), содержащее пероксигруппу. Аморфный, хорошо растворимый в воде и абс. спирте I гидролизуется при разбавлении р-ра водой; гидролиз водн. р-ра I подавляется в присутствии разб. $H_2SO_4$. Для твердого I установлена структурная ф-ла (*A*). Максимум поглощения р-ра I в разб. $H_2SO_4$ лежит при 410 *m*μ, в абс. спирте — при 390 *m*μ; строение I в р-ре в абс. спирте описывается ф-лой (*Б*). По данным криоскопич. измерений диссо-

$$\left[\begin{array}{ccc} & H_2O & \\ O\diagdown & | & \\ | & Ti{=}SO_4 & \\ O\diagup & | & \\ & H_2O & \end{array}\right]_A \cdot H_2O \qquad \left[\begin{array}{ccc} & C_2H_5OH & \\ O\diagdown & | & \\ | & Ti{=}SO_4 & \\ O\diagup & | & \\ & H_2O & \end{array}\right]_Б \cdot 0.5H_2O$$

циация I в 1 н. $H_2SO_4$ при —2° достигает 28%. Измерением электромиграции и кондуктометрич. методом показано, что I в р-ре практически электронейтрален, его диссоциация подчиняется ур-нию $TiO_2SO_4 + H_2O = TiOSO_4 + H_2O_2$; в соответствии с этим спектрофотометрически найдено, что при конц-ии $0{,}325 \cdot 10^{-3}$ *M* в 1,6 н. $H_2SO_4$ диссоциация I составляет 40%, в 6,8 н. $H_2SO_4$ — 33% при 25°. Из I две молекулы $H_2O$ удаляются труднее, чем 3-я; при хранении I разлагается с выделением $O_3$ и $O_2$, что подтверждает вхождение воды во внутреннюю сферу комплекса и наличие в нем трехчленного цикла пероксогруппы; легкая гидролизуемость I в водн. р-ре определяется, по-видимому, тем, что $SO_4^{2-}$-группа занимает в соединении 2 координационных места. Р. Щелоков

6В26. **Производные фосфонитрилхлорида. Часть I. Получение циклических и линейных фосфонитрилхлоридов.** Lund L. G., Paddock N. L., Proctor J. E., Searle H. T. Phosphonitrilic derivatives. Part I. The preparation of cyclic and linear phosphonitrilic chlorides. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2542—2547 (англ.).—При **кипячении 3 молей $PCl_5$ (I) и 3,3 моля $NH_4Cl$ (II)** в **1 л** $CHCl_2CHCl_2$ (III) образуется смесь циклич. поли-

меров $(PNCl_2)_n$ (ЦП) и смесь линейных полимеров $(PNCl_2)_nPCl_5$ (ЛП). При постепенном прибавлении **I** к избытку взвеси **II** в кипящем **III** растет выход ЦП, главным образом тримера, а выход ЛП приближается к нулю. Применение избытка **I** приводит к увеличению выхода ЛП за счет уменьшения выхода ЦП. В случаях прекращения р-ции при выделении только 0,5 теоретич. кол-ва HCl в основном образуются ЛП. Петр. эфир извлекает из смеси ЦП и ЛП маслянистую кристаллич. массу, содержащую только ЦП. Комбинированием фракционированного экстрагирования, фракционированной перегонки в вакууме и фракционированной кристаллизации из смеси ЦП выделены индивидуальные ЦП с $n = 3$, 4, 5, 6, 7 и 8; остаток представляет собой светло-желтое масло со средним $n = 12-13$, содержащее полимеры до $n \geqslant 17$. Цикличность ЦП подтверждена наличием только одного пика в спектре ядерного магнитного резонанса. Определены следующие свойства ЦП (приведены $n$, т. пл., уд. вес при 20°, ф. гр., $Z$, параметры элементарной ячейки $a$, $b$ и $c$ (в Å), частота вал. кол. P — N в $см^{-1}$): 3; 112,8°; 1,99; $Pnam$; $Z = 4$; 14,15; 6,20 и 13,07; 1218; 4; 122,8°; 2,18; $P4_2/n$; $Z = 2$; 10,82; —; и 5,95; 1310; 5; 41,3°; 2,02; $P2_12_12_1$; $Z = 4$; 19,37; 15,42 и 6,23; 1355; 6; 92,3°; 1,96; (трикл. сингония); $Z = 2$; 10,6; 10,7 и 11,4 (α 93,5°, β 90°, γ 117°); 1325; 7; 8—12°; 1,890; ф. гр. и параметры не определены; 1310; 8; 57—58°; 1,99; $C_2/c$ или $Cc$; $Z = 4$; 24,7; 6,2 и 20,4 (β 111°); 1305. При т-ре > 60° ЦП с $n = 4$ необратимо превращается в другую форму с ф. гр. $P4_2/n$, $a$ 10,82 $\sqrt{2}$, $c$ 5,95 Å, которая образуется и при кристаллизации сплава. Получены также трикл. форма пентамера и вторая трикл. форма гексамера. Определены также УФ-спектры поглощения ЦП. Диэлектрич. проницаемость пентамера равна 3,48 (45°), смеси с $n = 12-13$ равна 3,63 (20°), а смеси ЛП 14,3. Спектр ядерного магнитного резонанса ЛП показывает отсутствие свободного **I**. В кипящем **III** ЛП превращаются в резиноподобный высший полимер. В присутствии **II** этот процесс протекает быстрее; при этом происходит также выделение HCl и образование ЦП; ЛП гидролизуются легче, чем ЦП.

И. Рысс

**6В27. О ванадатах. I. Колориметрическое исследование оранжевых ванадатов.** Gupta Apurba Kumar Sen. On vanadates. I. Colorimetric studies on orange vanadates. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, **304**, № 5-6, 328—336 (англ.; рез. нем.).—Колориметрически исследованы р-ции иона $V_3O_9^{3-}$ (**I**) в р-рах метаванадатов K и $NH_4$ с р-рами HX, где X = $ClO_4$ (**II**), F (**III**), $CH_3COO$ (**IV**) или $CH_2ClCOO$. Зависимость оптич. плотности $D$ от отношения $z$ = HX : I показывает, что максимум оранжевой окраски во всех случаях достигается при $z = 3$, т. е. в результате р-ции $2\,I + 3HX = [HV_6O_{17}]^{3-}$ (**V**) $+ 3X^- + H_2O$; дальнейшее увеличение $z$ во всех случаях, кроме применения **IV**, снижает $D$ в результате образования менее конденсированных ванадатов. Из р-ров **I** и **III** с $z > 3$ выделены $K_2[VO_2F_3]$, $K_3[V_2O_4F_5]$ и другие фторованадаты. Спектрофотометрич. исследование подтверждает образование различных окрашенных образцов в р-ре **I** и **IV** и в сильнокислом р-ре **I** и **II**. Состав иона **V** подтвержден применением метода непрерывных изменений; константа равновесия гидролитич. диссоциации $V + H_2O = 2I + 3H^+$ в среднем равна $4{,}26 \cdot 10^{-17}$. Окраска оранжевого ванадата (в р-рах в **IV**) приближенно подчиняется закону Бера только в области низких конц-ий (10—45 ч. на 1 млн.).

И. Рысс

**6В28. Промежуточные продукты восстановления $V_2O_5$ водородом.** Гельд П. В., Алямовский С. И., Матвеенко И. И. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 8, 1678—1687.— Исследование промежуточных продуктов восстановления $V_2O_5$ водородом, полученных при 200—1200°, показало присутствие в них $V_6O_{13}$, $V_2O_4$ и $V_2O_3$. Ни в одной из проб не удалось установить наличия $VO_{1,75}$, $VO_{1,80}$, $VO_{1,84}$ и $VO_{1,86}$. Фазы $VO_{1,67}$ и $VO_{1,87}$, если и присутствуют, то лишь в небольших кол-вах, не позволяющих их надежно идентифицировать. Установлено, что восстановлением $V_2O_5$ водородом нельзя получить однофазные препараты окислов, промежуточных по составу между $V_2O_5$ и $V_2O_3$. Высказаны соображения о том, что принцип последовательности превращений А. А. Байкова выполним в случае относительно медленных взаимодействий, протекающих в системах, характеризуемых существенным различием составов и структур промежуточных фаз. При быстром развитии процесса в системах, содержащих близкие по составу и структуре фазовые составляющие, некоторые из них могут не возникать.

Резюме авторов

**6В29. Взаимодействие $Nb_2O_5$ с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов.** Воскресенская Н. К., Будова Г. П. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 9, 2051—2055.—Изучено методом изотермич. насыщения (в токе $N_2$) взаимодействие $Nb_2O_5$ с хлоридами Li, Na, K, Cs, Ca, Ba при продолжительности опытов 1—5 час. По кол-ву перешедшего при 1000—1200° в расплав $Nb_2O_5$, определенного колориметрич. путем, соли располагаются в ряд, отвечающий уменьшению $Nb_2O_5$: $CaCl_2$, $BaCl_2$, KCl, NaCl (взаимодействие с LiCl и CsCl при этих т-рах не изучалось). При 700—900° $Nb_2O_5$ переходит только в расплав $CaCl_2$. Полученные в результате взаимодействия с солями твердые фазы после удаления водой избытка соли, как показали рентгенограммы, ни в одном р-рителе не являлись $Nb_2O_5$. Взаимодействие с NaCl привело к образованию $NaNbO_3$ и $Na_3NbO_4$.

Резюме авторов

**6В30. Исследование осаждения уранатов аммония. I. Реакция нитрата уранила с аммиаком.** Drăgulescu C., Julean I. Studii asupra precipitării uranaţilor de amoniu. I. Reacţia între azotatul de uranil şi amoniac. «Studii şi cercetări. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ştiinţe chim.», 1959, **6**, № 1-2, 41—50 (рум.; рез. русск., франц.).—Потенциометрическим, кондуктометрич. и аналитич. путем изучен механизм осаждения и состав осадка, образующегося при р-ции $UO_2(NO_3)_2$ с $NH_3$. Вначале получается осадок состава $(NH_4)_2U_7O_{22}$, а после полного осаждения U в присутствии избытка $NH_3$ этот осадок превращается в $(NH_4)_2U_4O_{13}$.

Из резюме авторов

**6В31. Некоторые новые гидриды железа и осмия.** Chatt J., Hart F. A., Hayter R. G. Some new hydrides of iron and osmium. «Nature (Engl.)», 1960, **187**, № 4731, 55 (англ.).—Растворением тонкоизмельченного Fe в $o$-$C_6H_4[P(C_2H_5)_2]_2$ при 190° в атмосфере $H_2$ или восстановлением *транс*-$FeCl_2[o\text{-}C_6H_4\{P(C_2H_5)_2\}_2]_2$ или $FeCl_2[o\text{-}C_6H_4\{P(C_2H_5)_2\}_2]_2(FeCl_4)$ избытком $LiAlH_4$ получен *транс*-$FeH_2[o\text{-}C_6H_4\{P(C_2H_5)_2\}_2]_2$ (**I**), т. пл. 248—252° (разл.), термически устойчивое, но разлагающееся на воздухе оранжевое в-во, мономерное в бензоле. При взаимодействии **I** с одним эквивалентом HCl в сухом эфире один атом H заменяется на Cl с образованием *транс*-$FeHCl[o\text{-}C_6H_4\{P(C_2H_5)_2\}_2]_2$ (**II**), т. разл ~220°, а при действии $LiAlH_4$ на *транс*-$FeCl_2[C_2H_4\{P(C_2H_5)_2\}_2]_2$ получен *транс*-$FeHCl[C_2H_4\{P(C_2H_5)_2\}_2]_2$ (**III**), т. пл. 154—155,5° и из соответствующего метильного производного — *транс*-$FeHCl[C_2H_4\{P(CH_3)_2\}_2]_2$ (**IV**), т. пл. 180° (разл.). Получен также *транс*-$OsHCl[C_2H_4\{P(C_2H_5)_2\}_2]_2$ (**V**), т. пл. 174,5—176°. Измерены частоты вал. кол. Fe — H ($см^{-1}$): **I** 1726, **II** 1870, **III** 1849, **IV** 1810, **V** (Os — H) 2051; хим. сдвиги H относительно $H_2O$ ($\cdot 10^{-6}$): **I** 18,4, **II** 36,0, **III** 39,1, **V** 31,3. Дипольные моменты **III** 4,25 и **V** 4,6 $D$. Увеличение $\nu$(M — H) при переходе от Fe к Os (для Ru $\nu = 1944$ $см^{-1}$) указывает на повышение прочности связи (увеличение силовой постоянной на 24%). Найденный хим. сдвиг в **III** является наибольшим из известных до сих пор.

М. Дяткина

**6В32. Количественная шкала кислотности и основности силикатов и окислов и ее применение.** Görlich Edward. Szilikátok és oxidok savanyúságának, bázisossagának mennyiségi skálája és felhasználása. «Építőanyag», 1960, 12, № 2, 50—53 (венг.; рез. русск., нем.).—Показано, что ионный потенциал, являющийся функцией валентности и радиуса катиона, может служить мерой кислотности (или основности) окислов; предложена колич. шкала кислотности чистых окислов. Метод строго применим лишь для однофазных систем; для многофазных систем может быть рассчитана лишь средняя величина кислотности. Из резюме автора

**6В33. Физико-химические свойства окислов переходных металлов.** Brenet J. P. Considérations sur les propriétés physico-chimiques d'oxydes de métaux de transition. «Silicates industr.», 1960, 25, № 4, 165—170, A, B (франц.; рез. англ., нем.).—Приведены результаты исследований физ.-хим. свойств различных модификаций $MnO_2$; эти свойства изучены в связи с электронной конфигурацией атома Mn и влиянием ее на электрохим. и каталитич. свойства этих модификаций.
Из резюме автора

**6В34. Селеноцианаты меди.** Голуб А. М., Скопенко В. В. «Ж. неорган. химии». 1960, 5, № 9, 1973—1976.—Изучено взаимодействие ионов $Cu^{+}$ с $CNSe^{-}$ методом растворимости и спектрофотометрически. Показано, что образование селеноцианатных комплексов Cu лучше всего происходит в ацетоне. Установлен состав комплекса, образующегося в р-ре KCNSe при его насыщении хлоридом меди. Рассчитана константа равновесия $CuCl + KCNSe \rightleftarrows KCuCl(CNSe)$, равная 0,24. Выделены мол. соединение KCu(CNSe)Cl и простой селеноцианат Cu(1+) и изучены их свойства. Произведение растворимости CuCNSe при 20° равно $1{,}82 \cdot 10^{-10}$.
Резюме авторов

**6В35. Влияние тиомочевины на координированный хлор в комплексе двухвалентной меди.** Gažo J., Serátorová K., Kováčová J., Serátor M. Vplyv tiomočoviny na koordinovaný chlór v meďnatom komplexe. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 7, 497—500 (словацк.; рез. русск., нем.).—Исследовались изменения, происходящие в системе $Cu^{2+}$ — $Cl^{-}$ — $CH_3COCH_3$ (в которой доминировал $[CuCl_4]^{2-}$ после прибавления р-ра тиомочевины в ацетоне). Показано, что вследствие взаимного влияния тиомочевины и хлора в комплексе Cu(2+) связанный хлор окисляется и образуется элементарный хлор Из резюме авторов

**6В36. Комплексные соединения меди, серебра, золота и таллия с тиосульфатом.** Сильниченко В. Г. «Уч. зап. Моск. обл. пед. ин-та», 1959, 84, 119—168.—Изучено взаимодействие солей Cu, Ag, Au и Tl с $S_2O_3^{2-}$. Показано, что при взаимодействии Cu(2+), Au(3+) и Tl(3+) с $S_2O_3^{2-}$ они восстанавливаются до одновалентного состояния. Cu(1+), Ag(1+) и Au(1+) образуют с $S_2O_3^{2-}$ прочные комплексы, в которых координационное число центрального атома металла равно 2. При недостатке $S_2O_3^{2-}$ эта группа занимает 2 координационных места, присоединяясь к металлу через атомы O и S; при избытке $S_2O_3^{2-}$ занимает одно координационное место, присоединяясь через атом S. При отношении $M(1+) : S_2O_3^{2-} = 2:3$ образуются 2-ядерные комплексы за счет связей 2 атомов металла с атомами S и O группы $S_2O_3$. Выделены $Na[Cu(S_2O_3)]$ (**I**), $K[Cu(S_2O_3)]$ (**II**), $Na_4[Cu_2(S_2O_3)_3]$ (**III**), $K_4[Cu_2(S_2O_3)_3]$ (**IV**), $Na_3[Cu(S_2O_3)_2] \cdot 3H_2O$ (**V**), $K_3[Cu(S_2O_3)_2]$ (**VI**), $CuNa[Cu(S_2O_3)_2]$ (**VII**), $CuNa_2[Cu(S_2O_3)_2]$ (**VIII**), $Na[Cu(S_2O_3)_2][Cu(NH_3)_4]$ (**IX**), $Na[AgS_2O_3]$ (**X**), $Na_3[Ag(S_2O_3)_2] \cdot 3H_2O$ (**XI**), $Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3] \cdot 5H_2O$ (**XII**), $AgNa[Ag(S_2O_3)_2]$ (**XIII**), $[Ag(S_2O_3)_2][Ag(NH_3)_4]_3$ (**XIV**), $Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 3H_2O$ (**XV**), $[Au(S_2O_3)_2][Au(SCN_2H_4)_2]_3$ (**XVI**), $Tl_2S_2O_3$ (**XVII**), $NaTlS_2O_3 \cdot H_2O$ (**XVIII**). Соединения **I**, **II** и **X** получены взаимодействием соответственно $Na_2S_2O_3$ и $K_2S_2O_3$ с солями Cu и Ag без избытка $S_2O_3^{2-}$; **III**, **IV** и **XII** — при отношении $M : S_2O_3^{2-} = 2:3$; **V**, **VI**, **XI**, **XV** — при избытке $S_2O_3^{2-}$; **VII**, **VIII** — добавлением солей Cu(2+) и Cu(1+) к р-ру **V**; **XIII** — добавлением солей Ag к р-ру **XI**; **XIV** и **IX** соответственно добавлением соли $[Ag(NH_3)_4]^{2-}$ к р-ру **XI** и соли $[Cu(NH_3)_4]^{2-}$ к р-ру **V**; **XVI** получен взаимодействием $[Au(SCN_2H_4)_2]Cl_3$ с **XV**. Комплекс **XVIII** получен действием избытка $S_2O_3^{2-}$ на $TlNO_3$; при избытке $TlNO_3$ образуется **XVII**. Плохо растворимые кристаллы **II**, **VII**, **VIII**, **IX**, **X** и **XVII**, а также относительно слабо растворимые **IV**, **VI** и **XVI** легко выделялись из р-ров при образовании соответствующих соединений. Хорошо растворимые в воде кристаллы **V**, **XI**, **XII**, **XVIII** выделялись при добавлении $C_2H_5OH$. Кристаллы **V**, **X**, **XI**, **XVI**, **XVII** и **XVIII** — бесцветные или белые, кристаллы **II** — белые, зеленеют при стоянии в воде, **VI** — белые, желтеют при стоянии в воде, **IX** — синие, **IV** и **VIII** — желтые. Определены электропроводности водн. р-ров **III**, **V** и **XI**, причем получены величины, характерные соответственно для 5-ионного, 4-ионного и 4-ионного электролитов, что подтверждает правильность предложенных для этих соединений ф-л. В. Шмидт

**6В37. Устойчивость и строение комплексов цинка с производными гистидина.** Weitzel Günther, Schaeg Werner, Schneider Friedhelm. Stabilität und Struktur der Zink — Komplexe von Histidin-Derivaten. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 632, № 1-3, 124—133 (нем.).—Потенциометрическим методом определены при 25° константы устойчивости комплексов $Zn^{2+}$ лигандами (L): гистамином (**I**), 4-аминометилимидазолом (**II**), гистидином (**III**), имидазолил-4-глицином (**IV**), гистидинолом (**V**), метиловым эфиром гистидина (**VI**), 1-бензилгистидином (**VII**), гистидингидразидом (**VIII**), *l*-гистидил-*l*-аспарагиновой к-той (**IX**), *l*-гистидил-*l*-глутаминовой к-той (**X**), *l*-гистидил-*l*-метиловым эфиром лейцина (**XI**). Для **I—III** и **V—XI** значения $\lg K_1$ (отвечающие образованию комплексов типа 1:1 из $Zn^{2+}$ и L) равны соответственно 5,45; 5,04; 6,61; 5,56; 5,02; 6,32; 5,03; 5,31; 5,30; 5,31; значения $\lg K_2$ (отвечающие образованию комплексов типа 1 : 2 из ZnL и L) для тех же лигандов равны сответственно: 4,50; 3,74; 5,34; 4,78; 4,35; 5,41; 4,52; 4,44; 4,18; 4,19. Для комплекса с **IV** определено только значение $\lg K_1K_2 = 11{,}42$. Для всех *L* определены при 25° значения p*k* кислотных свойств следующих функциональных групп: —COOH, α-аминогрупп ($—NH_3^+$), пиридинового азота ($\geqslant NH^+$) и групп —NH— имидазольного кольца. Комплексы с **I** и **III** содержат 6-членные циклы (связи $Zn^{2+}$ с $—NH_2$ и $\geqslant N$). Комплексы с **II** и **IV**, отличающимися соответственно от **I** и **III** укороченной боковой цепью, формально должны содержать 5-членные циклы. Однако комплексы с **II** менее устойчивы, чем комплексы с **I**, и комплексы с **IV** менее устойчивы, чем комплексы с **III**; эти факты приводят авторов к выводу, что **II** и **IV** не образуют или лишь частично образуют 5-членные циклы с $Zn^{2+}$. Комплексы с **V—VIII** рассматриваются как содержащие 6-членные циклы (те же связи, что и в комплексах с **I** и **III**). Устойчивость комплексов с **VII** и **III** почти одинакова; это подтверждает, что при образовании комплексов $Zn^{2+}$ с **III** и всеми остальными L (все они, кроме **VII**, содержат в имидазольном кольце группу —NH—) не происходит отрыва $H^+$ от —NH— и не возникает связь $Zn^{2+}$ с атомом N этой группы. Комплексы с **V**, **VI** и **VIII** менее устойчивы, чем комплексы с **VII** и **III**; авторы считают причиной большей устойчивости комплексов с **VII** и **III** наличие в них групп $COO^{-}$, отсутствующих в комплексах с **V**, **VI** и **VIII**. Устойчивость комплексов с **VI** (содержит группу $—COOCH_3$) и с **VIII** почти одинакова; следовательно, в комплексах с **VIII** не возникает дополнительной связи $Zn^{2+}$ с атомами N группы $—CO—NH—NH_2$. В комплексах с **IX—XI** предполагается наличие 6-членных циклов с теми же связями, как в комплексах с **III**. Устойчивость комплексов с **IX**, **X** и **XI** мало отличается, хотя в **IX**

и X имеются свободные карбоксильные группы, а в XI карбоксильная группа этерифицирована; авторы считают, что наличие групп $COO^-$ в комплексах с **IX** и **X** не увеличивает устойчивости ввиду удаленности этих групп от $Zn^{2+}$. Авторы ввели понятие «физиологич. константы образования» (ФКО) комплексов (величины которых зависят от pH р-ров) и вычислили значения ФКО при pH 7,2, для комплексов $Zn^{2+}$ со всеми L. Обсуждены закономерности изменения значений ФКО в зависимости от кислотных свойств и строения *L*. Л. Волштейн

6В38. **Исследование некоторых физико-химических свойств дипиридин- и дианилинхлорида кадмия.** Авакян С. Н. «Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегекагир. Кимиакан гитутюннер, Изв. АН АрмССР. Хим. н.», 1960, 13, № 2-3, 107—109 (рез. арм.).—Определен ряд физ.-хим. констант $Cd(C_5H_5N)_2Cl_2$ и $Cd(C_6H_5NH_2)_2Cl_2$: показатели преломления, плотность кристаллов, мол. рефракция, электропроводность водн. р-ров, кривые нагревания. Оба соединения при нагревании разлагаются ступенчато и до достижения их т-р плавления. Т-ра 1-го термич. эффекта на кривых нагревания изученных соединений является началом их термич. диссоциации. Оба исследованных соединения в воде диссоциируют на 3 иона. Резюме автора

6В39. **Комплексы одновалентной ртути с полифосфат-анионами и анионами дикарбоновых кислот и пирофосфатные комплексы двухвалентной ртути.** Yamane Tetsuo, Davidson Norman. Complexes of mercury (I) with polyphosphate and dicarboxylate anions and mercury (II) pyrophosphate complexes. «J. Amer. Soc.», 1960, 82, № 9, 2123—2129 Chem. (англ.).—Изучено комплексообразование в р-рах Hg(1+) с $P_2O_7^{4-}$ (I), $P_3O_{10}^{5-}$ (II), оксалатом (III), α-диметилмалонат-ионом (IV) и анионом янтарной к-ты (V), а также комплексообразование Hg(2+) с $P_2O_7^{4-}$. Показано, что с этими лигандами Hg(1+) образует устойчивые комплексы типа $Hg_2L_2^{-2q+2}$ и $Hg_2L(OH)^{-q+1}$, где $L^{-q}$ — соответствующий анион, а Hg(2+) образует комплекс $Hg(OH)(P_2O_7)^{3-}$ (pH р-ров 7—10). Потенциометрич. методом определены константы образования комплексов при 27,4 ± 0,1° и ионной силе р-ров 0,75; в случаях **III** и **V** ионная сила р-ров составляла 2,5. Найдено (1-я и 2-я цифры — константы образования комплексов $Hg_2L_2^{-2q+2}$ и $Hg_2(OH)L^{-q+1}$ соответственно): **I** $(2,4 \pm 0,6)\cdot 10^{12}$ и $(4,4 \pm 0,6)\cdot 10^{15}$, **II** $(1,7 \pm 0,3)\cdot 10^{11}$ и $(1,0 \pm 0,2)\cdot 10^{15}$, **III** $(9,5 \pm 0,2)\cdot 10^{6}$ и $(1,1 \pm 0,2)\cdot 10^{13}$, **IV** $(3,3 \pm 0,6)\cdot 10^{7}$ и $(3,8 \pm 0,5)\cdot 10^{13}$, **V** $(1,9 \pm 0,3)\cdot 10^{7}$ и $(2,8 \pm 0,6)\cdot 10^{13}$. Для комплекса $Hg(OH)(P_2O_7)^{3-}$ константа образования равна $(2,8 \pm 0,6)\cdot 10^{17}$.

Ю. Харитонов

6В40. **Комплексы двухвалентной ртути с имидазолом и гистидином.** Brooks Philip, Davidson Norman. Mercury (II) complexes of imidazole and histidine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2118—2123 (англ.).— Измерением потенциалов электрода Hg, $Hg^{2+}$ в р-рах $Hg(ClO_4)_2$, содержащих имидазол (Im) или гистидин (LH), определены при 27° и постоянной ионной силе μ = 0,15 ($NaClO_4$) константы образования комплексов $Hg^{2+}$ с Im и LH. Равновесие $Hg^{2+} + 2ImH^+ \rightleftarrows HgIm_2^{2+} + 2H^+$ значительно смещено вправо даже при pH ⩽ 2; исследование производилось в области pH 2—4. Определена константа кислотной диссоциации $ImH^+$; $pk = 7,12$ (27°, μ = 0,15). Равновесию $Hg^{2+} + 2Im \rightleftarrows HgIm_2^{2+}$ отвечает $\lg K_1K_2 = 16,74$ (образование комплексов $HgIm_x^{2+}$, где $x > 2$, не обнаружено). При pH > 4 выпадает осадок белого цвета, состав которого близок к ф-ле $Hg(C_3H_3N_2)ClO_4 \cdot H_2O$ (I) ($C_3H_3N_2^-$ — образуется из молекулы Im в результате отрыва $H^+$ от группы — NH —). Определены константы диссоциации, отвечающие равновесиям $LH_2^+ \rightleftarrows H^+ + LH^{\pm}$ (отрыв $H^+$ от $\geqslant NH^+$) и $LH^{\pm} \rightleftarrows H^+ + L^-$ (отрыв $H^+$ от $-NH_3^+$); значения pk равны соответственно 6,08 и 9,12 (27°, μ = 0,15). Комплексообразование с LH изучалось в области pH 3—9; $Hg^{2+}$ образует комплексы как с $L^-$, так и с LH. Равновесиям $Hg^{2+} + 2L^- \rightleftarrows HgL_2$; $Hg^{2+} + L^- + LH \rightleftarrows HgL(LH)^+$ и $Hg^{2+} + 2LH \rightleftarrows Hg(LH)_2^{2+}$ отвечают значения lg *K*, равные соответственно 21,22; 18,40 и 14,99. Сравнивается устойчивость комплексов, образованных равными $M^{2+}$ (M = Zn, Cd, Ni, Cu) и ионами $Hg^{2+}$ с Im и $L^-$. Устойчивость циклич. комплексов типа $ML_2$ (связи $M^{2+}$ с $\geqslant N$ и $-NH_2$) значительно превышает устойчивость комплексов типа $MIm_2^{2+}$ (связи $M^{2+}$ с $\geqslant N$). Однако устойчивость комплекса $HgL_2$ сравнительно немного превосходит устойчивость комплекса $HgIm_2^{2+}$; авторы связывают это с преимущественной тенденцией ионов $Hg^{2+}$ к образованию комплексов линейной конфигурации и малой тенденцией к образованию 3-й и 4-й координационных связей. Устойчивость возрастает от $Hg(LH)_2^{2+}$ к $HgIm_2^{2+}$ (в обоих комплексах ион $Hg^{2+}$ связан только с $\geqslant N$), что объясняется увеличением основных свойств групп $\geqslant N$ соответствующих лигандов. Рассматривается предполагаемое строение комплекса **I**; это полимер, содержащий бесконечную цепь $(C_3H_3N_2Hg-)_n^{n+}$ (аналогично строению $HgNH_2X$, где X = Cl, Br). Л. Волштейн

6В41. **Реакция тетраборана с пиридином и триметиламином.** Михеева В. И., Маркина В. Ю. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 9, 1977—1980.—Реакцией тетраборана с пиридином получаются пиридинборин $BH_3 \cdot NC_5H_5$ и соединение $B_2H_4 \cdot NC_5H_5$. Изучение р-ции тетраборана с триметиламином подтвердило данные об отщеплении от тетраборана трех групп борина в виде $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$ и образовании твердого полимерного в-ва $[BH \cdot N(CH_3)_3]^n$. Образования соединения производного радикала $B_3H_7$ при р-ции тетраборана с пиридином и триметиламином не установлено.

Из резюме авторов

6В42. **Аминокомплексы гидрида алюминия. I.** Ruff John K., Hawthorne M. Frederick. The amine complexes of aluminum hydride. I. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 9, 2141—2144 (англ.).—Установлено, что $LiAlH_4$ реагирует с $R_3NHCl$, где R — алкил, в эфире при т-рах от —30 до 25° с образованием триалкиламиналанов $R_3N \cdot AlH_3$. В аналогичных условиях р-ция $LiAlH_4$ с $R_2NH_2Cl$ приводит к образованию диалкиламиналанов $R_2NAlH_2$, причем при т-ре около —40° образуются $NHR_2 \cdot AlH_3$, которые при нагревании до —10° переходят в $R_2NAlH_2$. Для получения $R_3N \cdot AlH_3$ или $R_2NAlH_2$ по 1-му способу прибавляли соответствующий хлорид алкиламмония к эфирному р-ру, содержащему небольшой избыток (по сравнению со стехиометрич.) $LiAlH_4$. По 2-му способу соответствующий хлорид алкиламмония смешивали с небольшим избытком твердого $LiAlH_4$ и в смесь конденсировали эфир при т-ре жидкого азота. Затем в обоих случаях по окончании р-ции отгоняли в вакууме р-ритель и сублимировали образовавшийся $R_3N \cdot AlH_3$ или $R_2NAlH_2$ в вакууме. Таким путем получены с 56—93%-ным выходом следующие соединения (1-я цифра в скобках т. пл., 2-я — степень ассоциации в бензоле, определенная криоскопически): $(CH_3)_3NAlH_3$ 76; 1,40), $(CH_3)_3NAlD_3$ (77—78; 1,43), $(CH_3)_2NAlH_2$ (89—90; 2,99), $CH_3N(C_2H_5)_2AlH_3$ (—, 1,33), $(C_2H_5)_3NAlH_3$ (18—19; 1,10), $(C_2H_5)_2NAlH_2$ (42; 2,12), $(C_3H_7)_3NAlH_3$ (80—81; 1,05) и $(CH_3)_2(CH_2CHCH_2)NAlH_3$ (I) (12; 1,37). Предполагается, что ассоциация молекул $R_3N \cdot AlH_3$ происходит вследствие образования водородных связей; при этом возникает соединение $R_3NH_2Al(-H-)_2AlH_2NR_3$, в котором атом Al имеет координационное число 5. В ИК-спектрах поглощения $(CH_3)_3NAlH_3$ и $(CH_3)_3NAlD_3$ полосы поглощения, относящиеся к вал. кол. Al—H и Al—D, лежат около 5,65 и 7,72 μ соответственно. При нагревании I происходит его полимеризация. На основании сравнения спектров ядерного магнитного резонанса I до и после нагревания и определения отношения активного водорода к

Al в полимере сделан вывод, что полимеризация I происходит по схеме $xI \rightarrow [-AlH_2 \cdot NCH_2CH_2CH_2-]_x$.

Ю. Харитонов

6В43. **Состав и растворимость некоторых комплексных соединений индия.** Коренман И. М., Туманов А. А., Янаева В. Я. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 1, 86—90.—Выделены комплексные соединения In и SCN с антипирином, пирамидоном и диантипирилметаном. Их состав может быть выражен ф-лами $[In(C_{11}H_{12}ON_2)_3](SCN)_3$, $[In_2(C_{13}H_{17}ON_3)_3](SCN)_6$, $[In_2(C_{23}H_{24}O_2N_4)_3](SCN)_6$. Определена растворимость исследованных комплексных соединений в воде, серной и уксусной к-тах различных конц-ий и некоторых органич. р-рителях. Образование $[In_2(C_{23}H_{24}O_2N_4)_3](SCN)_6$ применено для определения малых кол-в In. Резюме авторов

6В44. **Произведения растворимости оксалатов редкоземельных элементов и константы нестойкости их комплексных оксалатов.** Коренман И. М., Соколов Д. Н. «Тр. по химии и хим. технол. [Горький]», 1959, вып. 3, 530—537.—Исследована растворимость оксалатов редкоземельных элементов (РЗЭ) и Y в HCl различных конц-ий при $\mu = 0,5$ и 25°. Установлено, что в р-рах оксалатов РЗЭ и Y присутствуют комплексные ионы $MC_2O_4^+$. Вычислены произведения растворимости оксалатов РЗЭ и Y и константы нестойкости комплексов $MC_2O_4^+$ при $\mu = 0,5$ и 25°. Установлена периодич. зависимость произведения растворимости оксалатов РЗЭ и констант нестойкости $MC_2O_4^+$ от порядкового номера элемента. Резюме авторов

6В45. **О взаимодействии солей трехвалентного церия с солями винной кислоты.** Золотухин В. К., Ощаповский В. В. «Укр. хим. ж.», 1960, 26, № 4, 510—513.—Препаративным методом и методом кислотно-основного титрования (с индикатором и потенциометрически) изучено взаимодействие солей Ce(3+) с солями винной к-ты. Определено отношение церий-тартратных соединений к действию некоторых реактивов и нагреванию. Препаративным методом установлено, что при pH 3—5,5 $Ce^{3+}$ образует с $C_4H_4O_6^{2-}$ соль $Ce_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot 2H_2O$. При титровании щелочью до pH 6,8 эта соль превращается в $CeC_4H_3O_6$ или $CeOHC_4H_4O_6$. При pH 6,8—10,7 эти соединения превращаются в $CeC_4H_2O_6^-$ или $Ce(OH)_2C_4H_4O_6^-$. При еще более высоких значениях pH возможно превращение последних в еще более основные соединения. Р-ры церий-тартратных соединений (при pH ~9) неустойчивы к $K_2C_2O_4$, **KF**, $K_4[Fe(CN)_6]$, избытку щелочи и нагреванию и выделяют осадки Резюме авторов

6В46. **Изучение комплексообразования между нитратом трехвалентного церия и салицилатом калия.** Bhattacharya A. K., Saxena M. C. A study on the complex formation between cerous nitrate and potassium salicylate. «Current Sci.», 1960, 29, № 4, 128 (англ.).—Кондуктометрическим и потенциометрич. методами исследовано взаимодействие $Ce(NO_3)_3$ с $C_7H_5O_3K$ в водн. р-ре. Показано образование комплекса с отношением $Ce^3 : C_7H_5O_3^- = 1:3$. Методом непрерывных изменений подтверждено протекание р-ции $Ce(NO_3)_3 + 3C_7H_5O_3K \rightarrow Ce(C_7H_5O_3)_3 + 3KNO_3$ и определена константа нестойкости комплекса, равная $2,468 \cdot 10^{-8}$ при 29°. Р. Щелоков

6В47. **Исследование взаимодействия хлористого церия с некоторыми оксикислотами.** Миронов Н. Н., Мазин А. И. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 1, 53—55.—Получены и частично исследованы продукты взаимодействия CsCl с виннокислым K, лимоннокислым Li, салициловокислым Na и галловой к-той. Проведены качеств. и колич. анализ и другие исследования, на основании которых даны эмпирич. ф-лы полученных соединений. Резюме авторов

6В48. **Абсорбционнометрическое исследование германомолибденовой кислоты.** Kemula Wiktor, Rosołowski Szczęsny. Absorpcjometryczne badania kwasu molibdenianogermanowego. «Roczn. chem.», 1960, **34**, № 3-4, 835—842 (польск.; рез. русск., англ.).—На основании измерения поглощения света изучены время установления равновесия при образовании германомолибденовой к-ты (I), зависимость поглощения от pH, колич. состав компонентов, образующих молекулу, влияние цитрат-ионов на разложение гетерополикислот, а также найдена константа нестойкости I и координационное число в I. Резюме авторов

6В49. **Щавелевокислые комплексы циркония.** Бабко А. К., Дубовенко Л. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 2, 226—234.—Измерены спектры поглощения смесей р-ров цирконилхлорида (I) со щавелевой к-той (II) при различных конц-иях $HClO_4$. Отличие между спектрами поглощения комплекса и свободной II наблюдается только в ближней УФ-области; дальнейшие измерения велись при 217 *мμ*. Равновесие образования комплекса устанавливается только через 10—24 часа. На основании оптич. плотности изомолярной серии (сумма конц-ий I и II равна $5 \cdot 10^{-4}$ *M*) сделан вывод, что при $[H^+] = 1$ образуется комплекс с отношением I : II = 1, а при $[H^+] = 0,5$ отношение I : II = 1 : 2. Опыты по электромиграции при $[H^+] = 1$ и отношении I : II от 1 : 1 до 1 : 6 показали, что цирконий и II движутся к катоду; сделан вывод, что состав этого комплекса $ZrC_2O_4^{2+}$, а не $ZrOC_2O_4$. При $[H^+] = 0,5$ движение к катоду наблюдается только при малых кол-вах II, а при отношении I : II = 1 : 2 электромиграции не наблюдается; сделан вывод, что при этой кислотности образуется $Zr(C_2O_4)_2$. При большем избытке II цирконий найден только в анодном пространстве. Изомолярные серии при меньших конц-иях $HClO_4$ показали, что при $[H^+] = 0,1$ образуется комплекс с отношением I : II = = 1 : 2, но при дальнейшем уменьшении $[H^+]$ снова уменьшается содержание II в комплексе. На основании сопоставления с опытами по электромиграции сделан вывод, что при pH 2 и 3 образуется $ZrOC_2O_4$. Для определения констант диссоциации комплексов изучено светопоглощение в УФ-области при постоянной конц-ии I и переменной конц-ии II (в 1 н. $HClO_4$), а также изменение оптич. плотности в видимой части спектра для системы $Fe^{3+}—SCN^-—C_2O_4^{2-}—Zr^{4+}$. По первому методу найдено значение $K_1 = [Zr^{4+}][C_2O_4^{2-}]/[ZrC_2O_4^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-10}$. На основании опытов при pH 3 рассчитана константа диссоциации оксалатного комплекса цирконил-иона: $K_1' = [ZrO^{2+}][C_2O_4^{2-}]/[ZrOC_2O_4] = 2,1 \cdot 10^{-7}$. Теоретически рассчитаны также другие ступенчатые константы. На основании этих данных составлена номограмма, показывающая распределение циркония (при pH 0) или цирконила (при pH 2) между различными формами комплексов, а также конц-ию ионов циркония в зависимости от pH р-ра и конц-ии II. А. Бабко

6В50. **Спектрофотометрическое исследование реакции комплексообразования тория с бензол-2-арсоновой кислотой-(1-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотой (арсеназо).** Клыгин А. Е., Павлова В. К. «Ж. неорган. химии», 1960, **5**, № 7, 1516—1521.—Спектрофотометрическим исследованием системы $ThCl_4—H_6R—HCl—H_2O$ установлено, что Th с арсеназо реагирует по схеме $Th^4 + H_4R^2 = ThH_4R^{2+}$. Образующееся соединение имеет pH максим. выхода 1,9, константу образования $7,0 \cdot 10^6$ и мол. коэф. светопоглощения $\varepsilon(590\ м\mu) = 2,26 \cdot 10^4$, $\varepsilon(600\ м\mu) = 1,92 \cdot 10^4$. Полученные данные позволили рекомендовать арсеназо в качестве металлиндикатора для комплексометрич. определения Th и рассчитать оптимальные условия фотометрирования Th с арсеназо, по которым конц-ия арсеназо при pH 1—2 должна быть $1 \cdot 10^{-4}$ *M*. Резюме авторов

6В51. **Роданидные комплексы свинца. 3. Анионные комплексы свинца с координационным числом 6.** Голуб А. М., Романенко Л. И. «Укр. хим. ж.», 1960,

26, № 4, 418—422.—Потенциометрически установлено образование нитратного комплекса свинца $PbNO_3^+$ с константой диссоциации 0,16. Доказано образование анионного комплекса $Pb(CNS)_6^{4-}$ и рассчитано истинное значение его константы диссоциации при ионной силе 6,5, равное $1{,}83 \cdot 10^{-2}$. Рассчитано произведение растворимости $Pb(CNS)_2$, оказавшееся равным $1{,}36 \cdot 10^{-7}$. Выделено мол. соединение роданида свинца и установлена его ф-ла $K_4Pb(CNS)_6$. Сообщение 2 см. РЖХим, 1959, № 22, 78082. Резюме авторов

**6В52. Ароматические комплексы металлов. XXXVI. Тетракарбонил ацетилциклопентадиенилванадия.** Fischer Ernst Otto, Plesske Klaus. Über Aromatenkomplexe von Metallen. XXXVI. Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 4, 1006—1008 (нем.).—Показана ароматичность циклопентадиенильного кольца в $C_5H_5V(CO)_4$ (I), которое может быть ацилировано или $CH_3COCl$ (II) с безводн. $AlCl_3$ в $CH_2Cl_2$, насыщенном $N_2$, или $(CH_3CO)_2O$ (III) в тех же условиях. При оптимальных мол. отношениях реагентов (I : II : $AlCl_3$ = 1 : 1,5 : 2 и I : III : $AlCl_3$ = = 1 : 1,2 : 3) получен $CH_3COC_5H_4V(CO)_4$ (IV) с выходами 56 и 65% соответственно. В то время как кристаллич. IV (красные монокл. призмы, т. пл. 98°) на воздухе более устойчив, чем исходный I, р-ры IV в обычных органич. р-рителях очень легко окисляются. Поэтому все работы по синтезу и выделению IV проводились при тщательном исключении $O_2$. В-во очищено многократной возгонкой (80—90°) в высоком вакууме. Вхождение ацетильной группы в ядро подтверждено ИК-спектром (отсутствие полосы поглощения при 1000 *см*$^{-1}$, характерной для незамещенного $C_5H_5$-кольца). Сообщение XXXV см. РЖХим, 1960, 4В25. Ю. Сорокин

**6В53. Исследование реакции между сульфатом ванадила и малоновой кислотой.** Bhattacharya P. K., Banerji S. N. An investigation on the reaction between vanadyl sulphate and malonic acid. «Current Sci.», 1960, 29, № 4, 147—148 (англ.).—Методом непрерывных изменений показано, что $VOSO_4$ в разб. кислых р-рах образует с малоновой к-той комплекс $[VOC_3H_2O_4]^+$, имеющий константу нестойкости $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ при 20°. В. Росоловский

**6В54. Комплексы двуокиси серы с пиперидином.** Sharada K., Miss, Murthy A. R. Vasudeva. Sulphur dioxide and piperidine complexes. «Current Sci», 1960, 29, № 4, 130—131 (англ.).—Получены соединения $SO_2$ с $C_5H_{10}NH$ состава $C_5H_{10}NH \cdot SO_2$ (I) и $(C_5H_{10}NH)_2SO_2$ (II). Желтый осадок I выделен из охлажденного льдом р-ра $C_5H_{10}NH$ в петр. эфире при насыщении сухим $SO_2$. Белый осадок II получен при действии на этот р-р 0,045 моля $SO_2$ на 0,12 моля $C_5H_{10}NH$. Состав полученных соединений подтвержден путем титрования р-рами $J_2$ и хлорамина Т. Выделенные соединения устойчивы при 25°, но разлагаются при нагревании. В. Шмидт

**6В55. Комплексные соединения теллура с тиомочевиной.** Vřeštál J. Komplexverbindungen des Tellurs mit Thioharnstoff. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 2, 443—450 (нем.; рез. русск.).—Получены, идентифицированы и исследованы некоторые из желтых кристаллич. соединений, образующихся при аналитически важных р-циях солей Te(4+) с $CS(NH_2)_2$. Состав выделенных соединений отвечает ф-лам $Te[CS(NH_2)_2]_4X_2 \cdot 2H_2O$, $Te[CS(NH_2)_2]_4X_2$, $Te[CS(NH_2)_2]_2X_2$, где X = Cl, Br, $NO_3$, $HC_2O_4$, $^1/_2SO_4$. K. Kámen

**6В56. Изучение строения неорганических соединений при помощи радиоактивных изотопов. VI. Изучение устойчивости фосфорновольфрамовой (P : 12W) и кремневольфрамовой (Si : 12W) кислот электрорадиохроматографическим методом. VII. Изучение изотопного обмена между вольфраматами и поливольфраматами.** Ripan R., Marcu Gh. Studiul structurii combinaţiilor anorganice cu ajutorul izotopilor radioactivi. VI. Studiul stabilităţii acidului fosfowolframic (P : 12W) şi a acidului silicowolframic (Si : 12W) prin metoda electroradiocromatografică. VII. Studiul schimbului izotopic între wolframaţi şi poliwolframaţi. «Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj», 1959, 10, № 2, 201—208; 209—216 (рум.; рез. русск., франц.).—*VI.* Электрорадиохроматографическим методом изучена устойчивость фосфорновольфрамовой (P : 12W) (I) и кремневольфрамовой (Si : 12W) (II) к-т. Показано, что область устойчивости I лежит в пределах pH 0,0—3,0, а область устойчивости II в пределах pH 0,0—6,0 (для форм, полученных при растворении кристаллов).

*VII.* Изучен изотопный обмен между I и II, метавольфрамовой к-той (III) и $Na_2WO_4$ при pH 1 и показано, что для I имеет место быстрый изотопный обмен, для II обмен незначительный и для III совсем отсутствует. Установлена связь между устойчивостью и скоростью изотопного обмена изученных соединений. Сообщение V см. РЖХим, 1960, № 16, 64867. Из резюме автора

**6В57. Изучение экстракции комплекса шестивалентного урана бензоилацетоном.** Starý J. Untersuchungen über die Extraktion des U(VI)-Komplexes mit Benzoylaceton. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 3, 890—896 (нем.; рез. русск.).—Экстракция U(6+) р-рами бензоилацетона (HA) в трех органич. р-рителях ($CHCl_3$, $C_6H_6$ и $CCl_4$) изучена в зависимости от pH, конц-ии U(6+) и HA в водн. фазе. На основании этих опытов установлено, что в водн. р-ре образуются комплексы типа $UO_2A_n(OH)_p(HA)_r$, где $n + p = 0...3$, $r = 0$ или 1. Вычислены константы устойчивости некоторых из этих комплексов. Экстракция U(6+) р-рами HA протекает по ур-нию $UO_2^{2+} + 3(HA)$ (орг.) $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows [UO_2A_2(HA)]$ (орг.) $+ 2H^+$. Константа равновесия этой р-ции равна $8{,}75 \cdot 10^{-6}$ для $CCl_4$, $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ для $C_6H_6$ и $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ для $CHCl_3$. V. Růžička

**6В58. Полимеризация внутрикомплексных соединений уранила с тироном.** Gustafson Richard L., Richard Claudette, Martell Arthur E. Polymerization of uranyl — tiron chelates. «J. Amer. Chem. Soc.»», 1960, 82, № 7, 1526—1534 (англ.).— Взаимодействие $UO_2^{2+}$ с тироном (пирокатехин-3,5-динатрийсульфонат, $H_2A$) изучено потенциометрически и спектрофотометрически в области pH 2—11. Ниже pH 3,5 в р-ре существует преимущественно $UO_2A$ (I), но, по-видимому, могут присутствовать также и полимерные формы негидролизованных соединений, в частности димер I. Дальнейшая р-ция I с $OH^-$ приводит к $UO_2A([OH]UO_2A)_2$ (II), образование которого заканчивается при pH 5,3. Эти р-ции не зависят от избытка $H_2A$. При взаимодействии $H_2A$ с II в области pH 5,3—8,5 образуется комплекс, содержащий $2^1/_3$ моля $A^{2-}$ на 1 моль $UO_2^{2+}$. Рассчитаны константы равновесия р-ций: $UO_2^{2+} + H_2A \rightleftarrows I + 2H^+$ ($pK_1$ (ср.) $= 4{,}20 \pm 0{,}08$); $2UO_2^{2+} + 2H_2A \rightleftarrows (UO_2A)_2 + 4H^+$ ($pK_2 = 5{,}72$ при $pK_1 = 4{,}38$); $3\,I \rightleftarrows II + 2H^+$ ($pK_3$ (ср.) $= 3{,}05 \pm 0{,}04$ при конц-ии $UO_2^{2+}$ $5 \cdot 10^{-3}\,M$ и $2{,}55 \pm 0{,}05$ при конц-ии $UO_2^{2+}$ $2 \cdot 10^{-3}\,M$); $II + H_2A \rightleftarrows UO_2A_2(UO_2[OH]A)_2 + 2H^+$ ($pK = 11{,}12 \pm 0{,}06$). Исследован гидролиз $UO_2^{2+}$ в области pH 2,5—5,5. Доказано существование $UO_2(OH)^+$ и рассчитаны константы равновесия р-ций: $UO_2 \rightleftarrows UO_2(OH) + H^+$ ($pK = 6{,}10$), $2UO_2 \rightleftarrows UO_2(OH)_2UO_2 + 2H^+$ ($pK = 5{,}84$), $2UO_2(OH) \rightleftarrows$ $\rightleftarrows UO_2(OH)_2UO_2$ ($\lg K = 6{,}36$). Высказаны некоторые предположения относительно механизма образования и строения многоядерных комплексов уранила с $H_2A$. Р. Щелоков

**6В59. Синтез карбонилов металлов путем восстановительного карбонилирования. II. Синтез карбонила марганца и карбонилов металлов побочной группы VI методом, основанным на применении алкилалюминия.** Podall Harold E., Dunn James H., Shapiro Hymin. Reductive carbonylation synthesis of metal carbonyls. II. Synthesis of manganese carbonyl

and group VI-B metal carbonyls by the alkylaluminum method. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 6, 1325—1330 (англ.).—Методом восстановительного карбонилирования солей металлов с применением алкилалюминия, в основном $Al(C_2H_5)_3$, в качестве восстановителя получены карбонилы марганца (**I**), хрома (**II**), молибдена (**III**) и вольфрама (**IV**). Выход **I** достигал 55—60% при отношении $Al(C_2H_5)_3 : Mn(CH_3COO)_2 = 4 : 1$ в изопропиловом эфире при 80—100° и давлении CO 205 *атм*; **II**, **III** и **IV** легко получаются из хлоридов соответствующих металлов с выходами до 90%. Исследовано влияние условий проведения р-ций (способ контактирования реагентов, влияние аниона исходного соединения металла, природы р-рителя, величины мол. отношения алкилалюминия к соли металла в реакционной смеси, природы алкильной группы в восстановителе, т-ры и давления) на величину выхода **I—IV**. Показана бóльшая селективность алкилалюминиевых соединений по сравнению с реактивом Гриньяра в р-циях восстановительного карбонилирования солей переходных металлов; предложен механизм этих р-ций, включающий промежуточное образование алкилов переходных металлов. Р. Щелоков

**6B60. Исследование термического разложения гексацианоферроата аммония.** Wolski Wlodzimierz. O termicznym rozkładzie żelazocyjanku amonu. «Roczn. chem.», 1960, **34**, № 3-4, 799—809 (польск.; рез. русск., англ.).—Исследовано термич. разложение $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$ (**I**) в воздухе и $O_2$. Установлено, что главными фазами разложения **I** являются ферроцианид Fe(3+) и $\gamma$-$Fe_2O_3$, превращающийся в $\alpha$ $Fe_2O_3$. В токе $O_2$ получаются твердые р-ры $Fe_3O_4$—$Fe_2O_3$. Р. А.

**6B61. Кобальтиамминовые производные йодной кислоты. III. Изучение некоторых физико-химических и кристаллографических свойств.** Várhelyi Cs., Kékedy E., Götz A. Derivații cobalt (III)-aminici ai acidului periodic. III. Studiul unor proprietăți fizico-chimice și cristalografice. «Studii și cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj», 1959, **10**, № 2, 251—268 (рум.; рез. русск., англ.).—Изучены физ.-хим. и кристаллографич. свойства 18 кобальтиамминовых производных йодной к-ты: измерена растворимость и уд. вес, сняты термогравиметрич. и термодифференциальные кривые. Описано получение *транс*-$[CoEn_2(NO_2)_2]JO_4$, *транс*-$[CoEn_2Br_2]JO_4$, *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]JO_4 \cdot H_2O$ и *транс*-$[CoPy_4Cl_2]JO_4$. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 17, 68897.

Из резюме авторов

**6B62. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования хлористого кобальта с анабазином, N-ацетиланабазином и α,β-дипиридилом.** Дулова В. И. Султанов А. С., Муфтахов А. Г. «Узб. химия ж., Узб. хим. ж.», 1960, № 3, 36—42 (рез. узб.).—Изучены системы $CoCl_2$ (**I**) — анабазин (**II**), **I** — N-ацетиланабазин (**III**) и **I** — α,β′-дипиридил (**IV**) в ацетоне. Определены составы и константы нестойкости соединений. Исследованы системы **I—II** и **I—III** в этиловом спирте и в водн. среде. Сделана попытка объяснить малую устойчивость соединений, образующихся в системах **I—II** и **I—IV** в ацетоне, пространственными затруднениями. Предположено, что вероятность образования донорной π-связи в системе **I—II** меньше, чем в системе **I—IV** в ацетоне. Резюме авторов

**6B63. Некоторые исследования неорганических комплексов. VI. Комплексы двухвалентного никеля с 2-пиколиламином.** Sutton G. J. Some studies in inorganic complexes. VI. Nickel(II) with 2-picolylamine. «Austral. J. Chem.», 1960, **13**, № 1, 74—79 (англ.).—Синтезированы кристаллич. комплексные соединения $NiL_2X_2$, $NiL_3X_2 \cdot nH_2O$ (X = Cl, Br, J, L — 2 пиколиламин, $n$ = 2, 2 и 0 в случае Cl, Br и J соответственно), а также комплекс $NiL_3(ClO_4)_2 \cdot H_2O$. Соединения $NiL_2X_2$ и $NiL_3X_2 \cdot nH_2O$ образуются при прибавлении L к водн. р-рам $NiX_2$ в мол. отношении L : Ni = 2 и 3 соответственно. Комплекс $NiL_3(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ получен при обработке водн. р-ром $NaClO_4$ водн. р-ра, содержащего $Ni(NO_3)_2$ и L в мол. отношении 1 : 3. $NiL_2Cl_2$ и $NiL_2Br_2$ — ярко-голубого, $NiL_2J_2$ — желтоватого (цвета охры), $NiL_3X_2 \cdot nH_2O$ (X=Cl, J) — пурпурно-розового $NiL_3Br_2 \cdot 2H_2O$ — фиолетово-розового и $NiL_3(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ — розового цвета. Полученные комплексы плохо растворяются в обычных органич. р-рителях. $NiL_2X_2$ диссоциирует в нитробензоле, нитрометане, метаноле и воде с замещением X на молекулы р-рителя; устойчив при нагревании до ~300°. Комплексы, содержащие $NiL_3^{2+}$, разлагаются при 255—300°, их электропроводность соответствует трехионным электролитам. Все синтезированные комплексы парамагнитны и имеют магнитный момент, равный ~3 $\mu_B$. Спектры поглощения водн. р-ров $NiL_2X_2$ одинаковы, что соответствует присутствию в р-рах ионов $NiL_2(H_2O)_2^{2+}$. Сообщение V см. РЖХим, 1960, № 22, 87917. Ю. Харитонов

**6B64. Исследование комплексов металлов с аминокислотами. I. Исследование комплексов валина с ионом $Ni^{2+}$. II. Определение констант образования комплексов $Ni^{2+}$ с валином при разных температурах. Применение нового косвенного электрометрического метода. III. Определение констант образования комплексов $Ni^{2+}$ с метионином и серином при разных температурах. IV. Оценка эффекта внутреннего комплексообразования и исследование влияния кристаллического поля, создаваемого аминокислотами, на различные уровни энергии иона $Ni^{2+}$. V. Влияние растворителя при разных температурах на константы диссоциации метионина, валина и их комплексов с ионом $Ni^{2+}$. VI. Определение при разных температурах констант диссоциации аргинина и его комплексов с некоторыми ионами металлов.** Pelletier Simonne. Contribution à l'étude des complexes métalliques des amino-acides. I. Étude des complexes de la valine et de l'ion Ni++. II. Détermination des constantes de formation des complexes Ni++-valine à différentes températures. Mise en oeuvre d'une nouvelle méthode électrométrique indirecte. III. Détermination des constantes de formation des complexes Ni++-méthionine et Ni++-sérine à différentes températures. IV. Évaluation de l'effet de chélation et du champ cristallin créé par les acides aminés sur les différents niveaux d'énergie de l'ion Ni++. V. Influence du solvant, à différentes températures sur les constantes de dissociation de la méthionine et de la valine et sur celles de leurs complexes avec l'ion Ni++.VI. Détermination, à differentes températures, des constantes de dissociation le l'arginine et de celles de ses complexes avec certains ions métalliques. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1960, **57**, № 4, 287—294; 295—300; 301—305; 306—310; 311—317; **318—322** **(франц.)**

*I.* Кондуктометрическим методом и исследованием электрофореза на бумаге установлено образование комплексов Ni (2+) с валином (VH) состава $NiV^+$, $NiV_2$, $NiV_3^-$. Спектрофотометрич. методом подтверждено образование комплексов $NiV^+$ и $NiV_2$ и определена константа образования $K_1$, отвечающая равновесию $Ni^{2+} + V^- \rightleftarrows NiV^+$; $\lg K_1 = 5{,}16$ при 20° и ионной силе $\mu = 4$. Установлено, что при pH < 4,45 комплексообразование не имеет места; при pH 5,42 обнаружен комплекс $NiV^+$; при pH 6,42 наряду с $NiV^+$ в небольшом кол-ве образуется комплекс $NiV_2$; при pH > 9 начинается осаждение $Ni(OH)_2$. Во всех комплексах $V^-$ является бидентатным лигандом.

*II.* Методом функции образования Бьеррума определены константы образования $K_1$, $K_2$ и $K_3$ ($K_2$ и $K_3$ отвечают равновесиям $Ni^{2+} + 2V^- \rightleftarrows NiV_2$ и $Ni^{2+} + 3V^- \rightleftarrows NiV_3^-$) комплексов Ni (2+) с VH при разных т-рах. Значения $\lg K_1$, $\lg K_2$ и $\lg K_3$ равны 5,62; 10,10 и 12,76 (10°); 5,53; 9,88 и 12,71 (18°); 5,45; 9,72 и 12,20 (25°); 5,37; 9,53 и 11,96 (30°); 5,31; 9,39 и 11,71 (40°). Вычислены изменения энтальпии $\Delta H$, свободной энергии $\Delta F$ и энтропии $\Delta S$, отвечающие образованию тех же комплексов из $Ni^{2+}$ и $V^-$. Так как непосредственное электро-

метрич. определение констант образования комплексов Ni (2+) невозможно (ввиду необратимости Ni-электрода), автор разработал метод, названный им косвенным электрометрич. методом (КЭМ); метод состоит в измерении потенциалов Cd-электрода в р-рах, содержащих одновременно соли Cd (2+), Ni (2+) и VH. Предварительно определены значения $K_1$ и $K_2$ комплексов $CdV^+$ и $CdV_2$; $\lg K_1 = 3{,}80$ и $\lg K_2 = 7{,}13$. Применимость КЭМ показана на примере Zn (2+); для этого значения $K_1$ и $K_2$ комплексов $ZnV^+$ и $ZnV_2$ определены с помощью Zn-электрода ($\lg K_1$ и $\lg K_2$ равны 4,67 и 8,97 при 25° и $\mu = 4$) с использованием КЭМ ($\lg K_1$ и $\lg K_2 = 4{,}60$ и 9,06 при тех же условиях). Для Ni (2+) применением КЭМ найдены значения $\lg K_1$ и $\lg K_2$ равные 4,50 и 9,23 при 25° и $\mu = 4$.

*III*. Кондуктометрич. методом установлено образование комплексов типов $NiR^+$, $NiR_2$ и $NiR_3^-$, где R — отрицательные ионы валина (VH), метионина (MetH) и серина (SerH). Методом функции образования найдены константы образования этих комплексов. Значения $\lg K_1$, $\lg K_2$ и $\lg K_3$ в случае $Met^-$ равны 5,77; 10,64 и 13,44 (10°); 5,71; 10,36 и 13,03 (18,5°); 5,67; 10,26 и 12,82 (22°); 5,46; 10,05 и 12,50 (30°); 5,39; 9,87 и 12,24 (40°); в случае $Ser^-$ 5,66; 10,37 и 13,68 (10°); 5,58; 10,12 и 13,20 (19,5°); 5,48; 9,94 и 12,97 (25°); 5,43; 9,82 и 12,79 (30°); 5,27; 9,57 и 12,34 (40°). Вычислены величины $\Delta H$, $\Delta F$ и $\Delta S$, отвечающие образованию всех шести комплексов из $Ni^{2+}$ и $R^-$. Значения $pk_A$ и $pk_B$ лигандов, отвечающие соответственно равновесиям $RH_2^+ \rightleftarrows H^+ + RH^\pm$ (диссоциация групп — COOH) и $RH^\pm \rightleftarrows H^+ + R^-$ (диссоциация групп — $NH_3^+$), определены в случае R = Met и равны соответственно 2,13 и 9,73 (10°); 2,125 и 9,28 (25°); 2,125 и 9,15 (30°); 2,12 и 8,92 (40°); для остальных R использованы литературные данные. Вычислены $\Delta H$, $\Delta F$ и $\Delta S$, отвечающие обеим стадиям кислотной диссоциации $MetH_2^+$, и отмечено, что найденные величины близки к соответствующим величинам для других аминокислот (гликоколя, VH, SerH).

*VI*. Сопоставляя значения ступенчатых констант образования комплексов Ni (2+) с бидентатными лигандами $R^-$ и En, с одной стороны, и монодентатным лигандом $NH_3^-$ с другой, автор вычислил эффекты внутреннего комплексообразования (ЭВК), определяемые по Шварценбаху (Schwarzenbach G., Helv, chim. acta, 1952, **35**, 2344). Для последовательно образующихся комплексов с $V^-$, $Ser^-$, $Met^-$ и En величины ЭВК равны соответственно: $\lg K_1 - \lg K_1'K_2' = 0{,}58$; 0,57; 0,69 и 2,64; $\lg K_2 - \lg K_3'K_4' = 1{,}51$; 1,74; 1,87 и 3,59; $\lg K_3 - \lg K_5'K_6' = 1{,}86$; 2,41; 2,01 и 3,80, где $K_n$ — ступенчатые константы образования комплексов с $R^-$ или En, а $K_n'$ — ступенчатые константы образования комплексов с $NH_3$. Величины ЭВК для различных $R^-$ сравнительно мало отличаются друг от друга, но они значительно меньше соответствующих величин для En; это определяется тем, что связь Ni (2+) с группой $-COO^-$ слабее, чем связь с аминогруппой. На основании ряда сопоставлений установлено, что в комплексах Ni (2+) с $V^-$, $Ser^-$ и $Met^-$ связи одни и те же (с $-COO^-$ и $-NH_2$), т. е. группы —OH в $Ser^-$ и атомы — S — в $Met^-$ не участвуют в образовании связей с Ni (2+). Показано, что ЭВК обусловлен в основном возрастанием величин $\Delta S$ при образовании циклов. Исследовано влияние кристаллич. поля лигандов $R^-$ на различные уровни энергии ионов $Ni^{2+}$, что позволило объяснить сходство спектров поглощения комплексов Ni (2+) с различными изученными $R^-$. Изучен спектр поглощения смеси $Ni(NO_3)_2$ с аргинином (ArgH) при pH 10. Спектры поглощения комплексов Ni (2+) с $Arg^-$, $V^-$, $Met^-$ и гликоколем оказались очень сходными. На этом основании принято, что в комплексе с Arg ион (Ni (2+)) связан с группой $-COO^-$ и находящейся в α-положении к ней группой $-NH_2$, в то время как гуанидиновая к-та $Arg^-$ не связывается с Ni (2+).

*V*. При т-рах 10, 15, 25, 30 и 40° определены значения $pk_A$ и $pk_B$ для VH и MetH в водно-диоксановых смесях (ВДС), содержащих 0; 44,6; 59,7 и 69 вес. % диоксана (I); величины $pk_A$ и $pk_B$ значительно возрастают с увеличением содержания I. При тех же т-рах и в тех же ВДС определены ступенчатые константы образования комплексов Ni (2+) с $V^-$ и $Met^-$; величины $\lg K_n$ значительно возрастают с увеличением содержания I, напр. $\lg K_1$ для $NiV^+$ при 25° увеличивается от 5,45 (в воде) до 8,40 (69% I). Вычислены значения $\Delta H$ и $\Delta S$, отвечающие образованию комплексов Ni (2+) и $V^-$ и $Met^-$; отмечается возрастание $\Delta S$ с увеличением содержания I. Увеличиваются также значения $\Delta S$, соответствующие присоединению $H^+$ к группам $-COO^-$ и $-NH_2$ лигандов. Определены при 25° значения $pk_A$ и $pk_B$ для VH и значения ступенчатых констант образования комплексов Ni (2+) с $V^-$ в смесях вода — метанол (II), содержащих 0; 39,1; 70; 90 и 100 вес. % II. Значения $pk_A$ и $pk_B$ возрастают с увеличением содержания II, особенно резко в интервале 90—100% II; значения $\lg K_n$ комплексов Ni (2+) с $V^-$ возрастают с увеличением содержания II от 0 и до 70%. При содержании 90 и 100% II найденные значения $\lg K_n$ нельзя даже сопоставить с соответствующими значениями $\lg K_n$ при меньшем содержании II. Автор считает, что при содержании II 90% и более внутрикомплексные соединения с аминокислотами уже не могут образовываться. В таких средах аминокислоты, вероятно, находятся не в виде биполярных ионов, а в виде нейтр. молекул, которые могли бы связываться с Ni (2+) только через группу $-NH_2$; возможно, что в таких средах аминокислоты подвергаются внутреннему циклообразованию и совсем не связываются с металлами.

*VI*. При т-рах 17—40° определены значения $pk_A$ и $pk_B$ для ArgH и значения последовательных констант образования комплексов ряда металлов (M) с $Arg^-$ (значения $K_n$ отвечают равновесиям $MArg_{n-1} + Arg^- \rightleftarrows MArg_n$). Значения $pk_A$ и $pk_B$ лиганда равны 1,98 и 9,27 (17°) и 1,96 и 8,67 (40°). Значения $\lg K_1$ и $\lg K_2$ комплексов с M равны соответственно при 17°: 4,12 и 3,95 ($Ag^+$); 7,53 и 6,54 ($Cu^{2+}$); 3,31 и 3,30 ($Cd^{2+}$); 4,20 и 3,99 ($Zn^{2+}$) 4,65 и 4,03 ($Pb^{2+}$); 3,79 и 3,10 ($Co^{2+}$); 4,98 и 4,32 ($Ni^{2+}$); 6,67 и 6,38 ($Al^{3+}$); при 25°: 7,67 и 7,53 ($Fe^{3+}$); при 35°: 2,64 и 1,94 ($Mn^{2+}$). Значения $\lg K_2$ при 17° равны: 2,10 ($Co^{2+}$); 3,21 ($Ni^{2+}$). Для $Mg^{2+}$ и $Fe^{2+}$ определены только значения $\lg K_1$, равные при 25° соответственно 1,30 и 2,86. Катионы M располагаются в ряд в порядке уменьшения устойчивости комплексов с $Arg^-$: $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Al^{3+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ag^+ > Co^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$. Этот ряд согласуется с рядом, установленным в работе Меллора и Мэли (Malley L. E., Mellor D. P. «Austral. J. Sci. Res.» A2, 1949, **4**, 578) для комплексов M с гликоколем. Значения pH, при которых начинается образование комплексов M с $Arg^-$, равны: 2 ($Fe^{3+}$); 2,4 ($Cu^{2+}$), 3 ($Al^{3+}$), 4 ($Mn^{2+}$), 4,5 ($Ni^{2+}$), 5 ($Pb^{2+}$), 5,5 ($Zn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Ag^+$); в случае $Mg^{2+}$ комплексообразование с трудом обнаруживается при pH 10. Р-ры комплексов $Co^{2+}$ в щел. среде становятся темно-красными в присутствии $O_2$, что, вероятно, связано с окислением $Co^{2+}$ в $Co^{3+}$ и образованием 2-ядерных комплексов с пероксомостиком. Вычислены значения $\Delta H$, $\Delta F$ и $\Delta S$, отвечающие образованию комплексов $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ и $Cd^{2+}$ с $Arg^-$ и отрыву $H^+$ от групп — COOH и — $NH_3^+$ лиганда.

Л. Волштейн

**6В65. Строение некоторых комплексных соединений ряда ди-(3-метил-1,5-диарилформазил)-никеля (2+).** Irving H., Gill J. B., Cross W. R. The struc-

ture of some di-(3-methyl-1,5-diarylformazyl)-nickel (II) complexes. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2087—2095 (англ.).—Синтезированы 3-метил-1,5-дифенилформазан (I), 3-метил-1(или 5)-фенил-5(или 1)-*n*-толилформазан (II) и 3-метил-1,5-ди-(*n*-толил)-формазан (III). Для получения I к холодному (0°) этанольному р-ру фенилгидразона ацетальдегида прибавляли р-р (при 0°), полученный при смешивании анилина и $NaNO_2$ в водн. HCl. После перемешивания образовывалась маслянистая жидкость, затвердевающая при стоянии при 0°. Продукт сушили в вакууме над $CaCl_2$ и после перекристаллизации из этанола получали оранжево-красные иглы I (т. пл. 125,5°). II синтезирован аналогично р-цией фенилгидразона ацетальдегида с р-ром, полученным аналогично описанному выше из *n*-толуидина. II — оранжево-красные иглы, т. пл. 155,5°. III, полученный аналогично I из *n*-толилгидразона ацетальдегида, образует оранжево-красные иглы, т. пл. 181—182° (из этанола). I—III образуют с Ni(2+) диамагнитные комплексы типа $NiL_2$, где HL — молекула лиганда. Для получения комплекса с I кипятили этанольный р-р, содержащий I и $(CH_3COO)_2Ni$, выделившиеся кристаллы промывали и сушили в вакууме над $CaCl_2$. Комплекс Ni с I — кристаллы черного цвета, разлагающиеся выше 300°. Аналогично получены комплексы I с Cu(2+) и II и III с Ni(2+). Комплексы Ni с II и III — черные кристаллы; комплекс с III разлагается выше 300°. Комплексы I—III с Ni слабо растворяются в бензоле, плохо в *н*-гексане, нерастворимы в обычных органич. р-рителях, за исключением пиридина, с которым они образуют аддукты. Комплексы мономерны в бензольных р-рах. Комплекс с II расщеплен на оптич. антиподы. На основании изучения спектров поглощения р-ров комплексов в бензоле и пиридине, их диамагнетизма и способности присоединять пиридин предполагается, что комплексы могут иметь слабо искаженную плоскую или тетраэдрич. структуру (с искаженным тетраэдром): комплексы содержат 6-членные циклы, причем атом Ni окружен четырьмя атомами N. Найдено, что 1,5-дифенилформазан образует моногидрат, а с Ni, Co и Cu 1,5-дифенилформазан образует комплексы. Ю. Харитонов

6В66. **Комплексные соли высших жирных кислот. VII.** Fişel S., Franchevici H. E. E. Săruri complexe ale acizilor graşi superiori. VII. «Studii şi cercetări stiinţ. Acad. RPR Fil. Iaşi Chim.», 1959, 10, № 1, 41—46 (рум.; рез. русск., франц.).—Синтезированы 12 комплексных солей путем присоединения β- и γ-пиколина, изохинолина, бензиламина, гептиламина и этилендиамина к пальмитату и стеарату никеля. Обсуждено строение полученных соединений и приведены некоторые их свойства. Предыдущее сообщение см. РЖХим. 1958. № 19. 64015. Из резюме авторов

6П67. **Изучение смешанных комплексов. III. Спектрофотометрическое изучение комплексов двухвалентной платины.** Kida Shigeo. Investigation on mixed complexes. III. Spectrophotometric studies on platinum (II) complexes. «Bull. Chem. Soc. Japan». 1960. 33, № 5, 587—590 (англ.).—Спектрофотометрически показано, что при р-циях $K_2PtCl_4$ и $K_2PtBr_4$ с KCN в водн. р-рах не образуются смешанные галогеноцианокомплексы, а образуется только $K_2Pt(CN)_4$. Сообщение II см. РЖХим. 1960, № 12. 46643. Ю. Харитонов

6В68. **Влияние образования цикла на физико-химические свойства соединений двухвалентной платины.** Якшин М. М., Баранова Л. И. «Ж. неорган. химии». 1960. 5. № 8. 1710—1716.—Измерены следующие физ.-хим. константы соединений Pt(2+): т-ра разложения для 13 соединений; плотность для 18 соединений; показатели преломления (при 6 длинах волн) для 13 соединений; показатели преломления (для *D*-линии Na)для 5 соединений; диэлектрич. проницаемость (при частоте 1 *Мгц* и 25°) для 17 соединений. Рассчитаны значения мол. объемов, рефракции для *D*-линии Na, полной, электронной и атомной поляризации исследованных соединений. Анализ результатов измерений и расчетов показывает, что для изученного круга объектов образование цикла во внутренней сфере вызывает следующие изменения в свойствах комплекса: т-ра разложения повышается, мол. объем уменьшается на величину 10—15 *см*³ на 1 цикл, средний показатель преломления, как правило, несколько увеличивается, диэлектрич. проницаемость меняется незначительно, полная поляризация уменьшается, изменение электронной поляризации в общем случае близко к рассчитанному по аддитивной схеме, атомная поляризация меняется очень мало. Направление изменения $P_a$ при образовании цикла зависит от типа соединений, а именно: образование одного цикла несколько уменьшает $P_a$, при образовании двух симметричных циклов наблюдается тенденция к увеличению $P_a$. В зеленой соли $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]$-$[PtCl_4]$ предполагается наличие связи Pt — Pt.

Резюме авторов

6В69. **О взаимодействии селенистой кислоты и селенита калия с хлороплатинитом и хлороплатинатом калия.** Дербишер Г. В. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 7, 1441—1444.—Показана возможность внедрения селенитогруппы во внутреннюю сферу комплексных соединений Pt(4+). При действии селенита калия на хлороплатинат калия получается $K_3[Pt(SeO_3)_2(OH)_3H_3O]\cdot 2H_2O$. Выделено соединение, имеющее состав $H[PtSeO_3(OH)_3H_2O]$, в котором селенитогруппа занимает 2 координационных места. Показано, что при взаимодействии хлороплатината калия с конц. р-ром KOH можно получить чистый безводн. $K_2Pt(OH)_6$ с выходом до 60%. Резюме автора

6В70. **Спектрофотометрическое исследование процессов комплексообразования четырехвалентного плутония в азотнокислых растворах.** Липис Л. В., Пожарский Б. Г., Фомин В. В. «Ж. структурн. химии», 1960, 1, № 2, 135—144.—Образование нитратных комплексных соединений Pu(4+) при увеличении конц-ии $HNO_3$ носит ступенчатый характер. Образование того или иного комплексного иона происходит в определенной области конц-ий $HNO_3$. Это не исключает возможности сосуществования в данной области конц-ий $HNO_3$ нескольких комплексных ионов. Высокая конц-ия водородных ионов или катионов, обладающих значительной энергией гидратации, благоприятствует образованию комплексных ионов с большим содержанием нитратных групп. Образование нитратных комплексных ионов Pu(4+) приводит к заметному сдвигу полос поглощения. Одновременно происходит изменение величин мол. коэф. экстинкции как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения, обусловленное возмущениями энергетич. уровней 5*f*-электронов, которые вызываются нитратными группами, замещающими молекулы воды в гидратной сфере иона. Координационное число Pu при образовании нитратных комплексных ионов остается неизменным и равным числу молекул воды, входящих в гидратную сферу гидратированного иона $Pu^{4+}$. Р-ция последовательного образования нитратных комплексов может быть записана следующим образом: $[Pu(H_2O)_{8-n}(NO_3)_n]^{+4-n} + NO_3^- \rightleftarrows [Pu(H_2O)_{8-(n+1)}(NO_3)_{n+1}]^{+4-(n+1)} + H_2O$. Состав комплексных ионов, образующихся при конц-ии $HNO_3$ 0,5—11 *M*, выражается ф-лой $[Pu(NO_3)_n(H_2O)_{8-n}]^{+4-n}$, где $n = 1, 2, ..., 6$. Из резюме авторов

6Б71. **К вопросу о трехъядерных ацетатокомплексах трехвалентных железа, хрома и алюминия.** Starke K. Remarks on the trinuclear acetato complexes of iron (III), chromium (III) and aluminium. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 13, № 3-4, 254—260 (англ.).—Исследовано взаимодействие нитратов Fe(3+), Cr(3+) и Al(3+) состава $M(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ с уксусным ангидридом (I) в присутствии $C_2H_5OH$ как

восстановителя нитрат-иона. В случае $Fe(3+)$ осаждается красное в-во состава $[Fe_3(CH_3COO)_7OH \cdot 2H_2O]NO_3$ (II), переходящее при перекристаллизации в $[Fe_3(CH_3COO)_7OH \cdot 3H_2O]NO_3$ (III); из фильтрата от III при избытке I выделяется кирпично-красный, не растворимый в органич. р-рителях $Fe_3(CH_3COO)_8OH$ (IV). Р-ция $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с I приводит к образованию зеленых кристаллов $[Cr_3(CH_3COO)_7OH \cdot 2H_2O]NO_3$ (V), не изменяющих свой состав при перекристаллизации; из фильтрата от перекристаллизации V при кипячении в

$$\left[\begin{matrix} H_2O & & OC(CH_3)O & & OC(CH_3)O & & OH_2 \\ HO-M & \leftarrow & OC(CH_3)O & -M- & OC(CH_3)O & \rightarrow & M-OH \\ H_2O & & OC(CH_3)O & & OC(CH_3)O & & OH_2 \end{matrix}\right]^+ NO_3^- \quad A$$

присутствии I осаждается нерастворимый в органич. р-рителях $Cr_3(CH_3COO)_8OH$ (VI); из маточного р-ра от V выделен бледно-фиолетовый $[Cr_6(CH_3COO)_{14}(OH)_3 \cdot 2H_2O]NO_3$ (VII), нагревание фильтрата от перекристаллизации которого в избытке I приводит к VI. Взаимодействием $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с I получены $[Al_3(CH_3COO)_7OH]NO_3$ (VIII) и $[Al_6(CH_3COO)_{13}(OH)_4 \cdot 2H_2O]NO_3$ (IX); показано также, что из фильтрата от IX при нагревании в присутствии I осаждается нерастворимый в органич. р-рителях $Al_6(CH_3COO)_{15}(OH)_3$ (X). Соединения II, III, V, VII, IX растворимы в воде, метиловом и этиловом спирте, ацетонитриле и лед. $CH_3COOH$, а II, III и V также и в ацетоне. Состав 3-ядерных ацетатокомплексов II, III, V, VIII, являющихся промежуточными продуктами р-ции нитратов Fe, Cr и Al с I, передается общей ф-лой $[M_3(CH_3COO)_7OH \cdot nH_2O]NO_3$ $(n = 0-4)$; предложенная структурная ф-ла (*A*) включает 6 мостиков из ацетатогрупп. Al-комплекс этого типа (соединение VIII) наименее устойчив и получается лишь в условиях, исключающих возможность гидролиза. Р-ции нитратов 3-валентных Fe, Cr, Al с I нельзя использовать для получения триацетатов соответствующих металлов, как это предполагалось ранее (Späth E., Monatsh., 1912, 33, 242), так как конечным продуктом их являются многоядерные гидроксоацетаты IV, V, X. Р. Щелоков

6В72. **Изучение комплексообразования пирокатехин-3,5-дисульфоновой кислоты с некоторыми двухвалентными металлами.** Näsänen Reino. Further studies on the formation of catechol-3,5-disulphonic acid complexes of some divalent metals. «Suomen kem.», 1960, 33, № 4, B111—B114 (англ.).—Потенциометрическим методом изучено комплексообразование в водн. 1 *M* р-рах $NaClO_4$ между пирокатехин-3,5-дисульфоновой к-той ($H_4L$) и 2-валентными Co, Ni, Zn, Cd и Pb. Определены полные концентрационные константы устойчивости $K_1$ и $K_2$ комплексов $ML^{2-}$ и $ML_2^{6-}$ и константа $K_3 = [ML_2^{6-}]/[ML^{2-}][L^{4-}]$, где M — атом соответствующего металла. Найдено при 25° (1-я цифра $\lg K_1$, 2-я $\lg K_3$, 3-я $\lg K_2$): Co 8,19; 6,22 и 14,41; Ni 8,56; 6,34 и 14,90; Zn 9,00; 7,91 и 16,91; Cd 7,69; 5,60 и 13,29; Pb 11,95; 6,33 и 18,28. Не подтверждено образование комплексов $MHL^-$. Полученный ряд устойчивости комплексов следует ряду устойчивости Ирвинга — Вильямса, причем комплексы $Zn(2+)$ устойчивее комплексов $Ni(2+)$. Ю. Харитонов

6В73. **Изучение комплексных соединений с дифенильными производными. II. Комплексные соединения моно-, ди- и трихлорацетатов, пропионатов и бутиратов Cu, Hg и Pb с бензидином.** Macarovici Const. Gh., Schmidt G. Studiul combinaţiilor complexe cu derivaţi difenilici. II. Combinaţiile complexe ale mono, di-, tricloracetaţilor, propionaţilor şi butiraţilor de Cu, Hg, Pb cu benzidină. «Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj», 1959, 10, № 2, 245—250 (рум.; рез. русск., франц.).—Описано получение комплексных соединений: $[CuBzd](CHCl_2COO)_2$, $[CuBzd](CClCOO)_2$, $[HgBzd](CH_2ClCOO)_2$, $[HgBzd](CHCl_2COO)_2$, $[HgBzd](CCl_3COO)_2$, $[CuBzd](CH_3CH_2COO)_2$, $[CuBzd(H_2O)_2](CH_3CH_2COO)_2$, $[HgBzd](CH_3CH_2COO)_2$, $[H_2Bzd][Pb(CHCl_2COO)_4]$, $[CuBzd]-[Cu(CH_3CH_2COO)_4]$, $[H_2Bzd][Hg(CH_3CH_2COO)_4]$, $[H_2Bzd]-[Cu(CH_3CH_2CH_2COO)_4]$, где Bzd — бензидин. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 18, 72813. Р. А.

6В74. **Комплексы окисей фосфинов. Часть III. *Бис*-(трифенилфосфиноксид)-динитратокомплексы двухвалентных кобальта, никеля, меди и цинка.** Bannister E., Cotton F. A. Phosphine oxide complexes. Part III. Bis(triphenylphosphine oxide)dinitrato-complexes of cobalt(II), nickel(II), copper(II), and zinc(II). «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2276—2280 (англ.).—Смешиванием спирт. р-ров нитратов $Co(2+)$, $Ni(2+)$, $Cu(2+)$ и $Zn(2+)$ с избытком трифенилфосфиноксида ($Ph_3PO$) получены соединения типа $(Ph_3PO)_2M(NO_3)_2$. Соединения отличаются большой термич. устойчивостью, в нитрометане и нитробензоле — неэлектролиты. Физ.-хим. свойства (приводятся цвет, т. пл., магнитный момент, в $\mu_B$): $Co(Ph_3PO)_2(NO_3)_2$ (I) — пурпурно-голубой, 246°, 4,69 (твердый), 4,52 (р-р в $CH_2Cl_2$); $Ni(Ph_3PO)_2(NO_3)_2$ (II) — желтый, 266°, 3,45 (твердый); $Cu(Ph_3PO)_2(NO_3)_2$ (III) — бледно-голубой, 209°, 1,97 (твердый); $Zn(Ph_3PO)_2(NO_3)_2$ (IV) — белый, 226°, диамагнитный. Измерениями мол. электропроводности соединений и мол. веса III (криоскопически в нитробензоле) показано, что координационное число иона металла в I—IV равно четырем. ИК — спектры твердых и растворенных в $CH_2Cl_2$ I—IV указывают на координацию $NO_3^-$-групп посредством одного атома O каждой группы; конфигурация соединений в р-рах не установлена; для твердого I определено тетраэдрич. расположение лигандов. Часть II см. РЖХим, 1961, 4В37. Р. Щелоков

6В75. **Об образовании аммиакатов в неводных средах. II.** Prasad Sarju, Raghvendra Rao P. V. On the formation of ammines in nonaqueous media. II. «J. and Proc. Instn Chemists (India)», 1960, 32, № 2, 67—69 (англ.).—Пропусканием сухого $NH_3$ через р-ры или суспензии хлоридов $Cu(1+)$, $Cu(2+)$, Zn, Cd, Hg и Al в органич. р-рителях ($C_2H_5OH$, $C_6H_6$ и $(C_2H_5)_2O$) получены аммиакаты этих элементов, выделявшиеся в виде осадков. При проведении р-ций в среде $C_2H_5OH$ получены $Cu_2(NH_3)_2Cl_2 \cdot C_2H_5OH$ (I), $Cu(NH_3)_4Cl_2$ (II), $Zn(NH_3)_2Cl_2$, $Cd(NH_3)_2Cl_2$ (III), $Hg(NH_3)_2Cl_2$ (IV). В $C_6H_6$ получены осадки II, III, IV и $Hg_2(NH_3)_2Cl_2$ (V). В $(C_2H_5)_2O$ получен $Al(NH_3)Cl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (VI). Осадки I, II и V окрашены соответственно в темно-зеленый, синий и темно-серый цвета; остальные полученные соединения имеют белый цвет. Все соединения, кроме V, растворяются в разб. HCl и $HNO_3$; разложение с выделением $NH_3$ происходит при взаимодействии с разб. р-ром NaOH. При нагревании все полученные соединения разлагаются. Наличие в молекуле VI только одной группы $NH_3$, по предположению авторов, объясняется трудностью замещения молекулы $(C_2H_5)_2O$, очень прочно связанной в этом соединении. В других выделенных соединениях природа р-рителя не влияет на число координированных металлом молекул $NH_3$. В. Шмидт

6В76. **Смешанные комплексы, образуемые внутрикомплексными соединениями металлов с тетрациклином. II. Комплексы пенициллина G с внутрикомплексными соединениями металлов с хлортетрациклином. III. Комплексы изониазида с внутрикомплексными соединениями металлов с хлортетрациклином. IV. Комплекс 4,4'-*бис*-(диметиламино)-тиобензофенона (тиокетона Михлера) с внутрикомплексным соединением двухвалентной меди с хлортетрациклином.** Taguchi Kiyomi. The mixed complex of tetracycline-metal chelates. II. Chlorotetracycline-metal chelates with penicillin G. III. Chlorotetracycline-metal chelates with iso-

niazid. IV. Chlorotetracycline-copper (II) chelate with 4,4′-bis-(dimethylamino)-thiobenzophenone (thio-Michler's ketone). «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 3, 205—211; 212—217; 217—221 (англ.).—*II*. Изучено комплексообразование пенициллина G (HL) с $Th^{4+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{3+}$ и $Cu^{+2}$, а также образование смешанных комплексов, содержащих L и хлортетрациклин (R). Найдено, что при прибавлении воды к р-рам KL в этаноле, содержащим соль соответствующего металла, образуются в случае Th, Co и Fe комплексы с отношением L : металл = 1 : 1, 2 : 1 и 2 : 1 соответственно. В случае Cu комплекс не образуется вследствие разложения лиганда при р-ции. Комплекс с Th — белое в-во, растворимое в воде и обычных органич. р-рителях, нерастворимое в диметилформамиде (I), разб. неорганич. к-тах при pH < 2. Комплексы с Co (розового цвета) и Fe (светло-коричневого цвета) растворимы в этаноле, метаноле, диоксане, I, нерастворимы в воде и эфире, не осаждаются из водн. р-ров при pH 4—6. Метиловый эфир бензилпенициллина не образует комплексов с солями $Th^{4+}$ и $Fe^{3+}$ в эфирно-спирт. среде, но образует с солями Co(2+) комплекс розоватого цвета. Смешанные комплексы с R и L образуются при прибавлении воды к метанольным р-рам KL и комплекса R с соответствующим металлом, а также (в случае Co и Fe) при р-ции R · HCl с комплексами Co и Fe с L, хотя в аналогичных условиях комплекс Th с L не реагирует с R · HCl. Комплексы Th и Fe с L и R отвечают составу R : L : металл = 1 : 1 : 1. Смешанные комплексы с Co и Cu не имеют определенного состава. Смешанные комплексы растворимы в метаноле, этаноле, диоксане, I и разб. р-рах HCl и NaOH, нерастворимы в воде, эфире, ацетоне и бензоле. Внутрикомплексное соединение Th с десдиметиламинохлортетрациклином, полученное аналогично комплексам с L и имеющее состав, соответствующий отношению Th : лиганд = = 1 : 1, также образует смешанный комплекс с L. Синтезированные соединения являются истинными комплексными соединениями, а не солями.

*III*. Изучено комплексообразование изониазида (L′) с $Th^{4+}$, $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$ и $Co^{2+}$ и образование смешанных комплексов перечисленных металлов с L′ и R. Комплекс Cu с L′ получен прибавлением этанола к водн р-ру $Cu(NO_3)_2$ и L′ при pH ~4. При этом вначале выделяется растворимый в воде комплекс, быстро превращающийся в нерастворимую форму. Состав комплекса соответствует отношению Cu : лиганд = 1 : 1. Co образует с L′ комплексы с отношением Co : лиганд = 1 : 2 и 1 : 1 в водн. метаноле при pH р-ров соответственно 4,5 и 6,0. Комплекс с Fe не образуется вследствие разложения L′ при р-ции; Th и $Zr^{4+}$ не образуют комплексов с L′. Комплекс Cu с L′ нерастворим в воде, спиртах, эфире и бензоле. Комплекс Co типа 1 : 2 растворим в воде, хуже — в метаноле. Комплекс Co типа 1 : 1, полученный из $Co(NO_3)_2$, лучше растворяется в воде, чем комплекс, полученный из $CoCl_2$. Полученные соединения разлагаются со взрывом при ~160°. Смешанные комплексы Cu, Co и Fe получены в виде кристаллич. порошков при прибавлении небольших кол-в эфира к почти нейтр. (слабокислым) р-рам водн. метанола, содержащим L′ и комплекс соответствующего металла с R. Комплекс Th с R не образует смешанного комплекса. Состав образующихся смешанных комплексов Cu зависит от pH р-ров: при pH 5 образуется комплекс с отношением R : Cu : L′ = = 1 : 1 : 2, а при pH 4 — комплекс с отношением 1 : 1 : 1. В случае Fe и Co образуются комплексы с отношением 1 : 1 : 1 как при pH 4, так и при pH 5. Смешанный комплекс Co образуется также при р-ции R · HCl с Co-комплексом L′, тогда как Cu в аналогичных условиях образует соединения неопределенного состава. Смешанные комплексы растворимы в горячих воде и метаноле, хуже — в холодных воде и метаноле, нерастворимы в эфире, ацетоне, бензоле, разлагаются со взрывом при ~170°. В синтезированных соединениях L′ является истинным лигандом, а не примесью к другим комплексам.

*IV*. Установлено, что комплекс $Cu^{2+}$ с R образует с тиокетоном Михлера (A) смешанный комплекс с отношением Cu : R : A = 1 : 1 : 1, а $Cu(NO_3)_2$ с A образует комплекс с отношением Cu : A = 1 : 2. Комплекс Cu с A выделен в виде перхлората при прибавлении р-ра $NaClO_4$ к р-ру A + $Cu(NO_3)_2$ в смеси ацетона с метанолом. Комплекс Cu с A — в-во темно-коричневого цвета. Смешанный комплекс Cu образуется при прибавлении эфира к р-ру, содержащему A и комплекс Cu с R в смеси ацетона с метанолом. Смешанный комплекс растворим в метаноле, этаноле, хуже — в ацетоне, нерастворим в эфире и $CHCl_3$. В присутствии ионов $Cl^-$ в р-рах, содержащих $Cu^{2+}$ и A, образуется комплекс голубого цвета с отношением Cu : лиганд = 1 : 2; при этом A окисляется хлором, возникающим при восстановлении $CuCl_2$ во время р-ции CuCl₂ с A. Смешанный комплекс Cu, образующийся в присутствии ионов $Cl^-$, также имеет голубую окраску и соответствует отношению Cu : R : A = 1 : 1 : 1. То что синтезированные соединения являются истинными комплексами, а не смесью исходных компонентов, подтверждено изучением р-ций с помощью хроматографии на бумаге.

Ю. Харитонов

**6В77. Аминоспирты. VII. Влияние пространственного фактора на комплексообразование 2-аминоциклогексанолов.** Drefahl Günther, Zimmermann Heinz, Gehrke Klaus. Aminoalkohole. VII. Sterische Verhältnisse bei der Komplexbildung mit 2-Amino-cyclohexanolen. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 2, 509—513 (нем.).—*Цис*-2-аминоциклогексанол (*цис*-I) при действии $CoCl_2$ в абс. $CH_3OH$ образует с выходом 80% комплекс состава $(NH_2C_6H_{10}O)_6Co_3Cl_2 \cdot 2CH_3OH$, постепенно разлагающийся при действии воды и быстро — при действии NaOH. Транс-I при аналогичной обработке образует с выходом 50% комплекс состава $(NH_2C_6H_{10}O)_6Co_3Cl_2 \cdot CH_3OH \cdot 2H_2O$, более устойчивый к действию щелочи. В этих комплексах не проявляется характерного различия, свойственного комплексам

$Cl_3$, где R= или

III

*цис*- и *транс*-2-аминоциклопентанолов (РЖХим, 1958, № 17, 57297). Меньшая устойчивость комплекса, образуемого *цис*-I, по сравнению с комплексом, образуемым *транс*-I, аналогична меньшей устойчивости комплекса *цис*-1,2-диаминоциклогексана по сравнению с комплексом, образуемым *транс*-изомером (РЖХим, 1957, № 3, 7793). *Цис*-1-амино-2-окситетралин (*цис*-II) с $CoCl_2$ образует комплексы $(NH_2C_{10}H_{10}O)_3CoCl$ (выход 34%) и $(NH_2C_{10}H_{10}O)_6Co_3Cl_2 \cdot 2CH_3OH$ (выход 48%), которые также менее устойчивы, чем комплекс *транс*-II состава $(NH_2C_{10}H_{10}O)_6Co_3Cl_2 \cdot 3CH_3OH$ (выход 34%). Полученным комплексам приписывается строение (III), подтверждающееся их магнитными свойствами и аналогией в строении комплексов $(NH_2CH_2)_2$ с $CoCl_2$. 1-фенил-*транс*-2-аминоциклогексанол (*транс*-IV) постепенно образует комплекс $(NH_2C_{16}H_{14}O)_6 \cdot Co_3Cl_2$, выход 17%, т. пл. 213° (разл.); *цис*-IV образует изомерный комплекс с выходом 82%, т. пл. 133° (разл.). Более быстрое и более полное образование комплекса *цис*-IV по сравнению с *транс*-IV объясняется тем, что в *транс*-IV объемистая $C_6H_5$-группа занимает Э-положение, благодаря чему $NH_2$ и OH-группы занимают A-положение, затрудняющее образование комплекса. Само наличие $C_6H_5$-группы как в *цис*-, так

и в *транс*-III также затрудняет образование комплекса, что подтверждается отсутствием миграции $C_6H_5$-CO-группы от N к O-атому в N-бензоил-*цис*-III и N-бензоил-*транс*-III в присутствии HCl, в то время как в ряду N-ацил-*цис*-I и N-ацил-*транс*-I эта миграция протекает. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, № 24, 81690.

В. Дашунин

6В78. **Определение констант устойчивости при ступенчатом комплексообразовании.** Комарь Н. П. «Ж. аналит. химии», 1960, 15, № 3, 260—263 (рез. англ.)—Рассмотрен в общем виде вопрос об определении полных констант устойчивости $\beta_n$ комплексов $BA_n$, образующихся в р-рах при ступенчатом комплексообразовании ($n = 1, 2, \ldots$), с учетом $\mu$ равновесий $B^{\mu+} + i\,H_2O \rightleftarrows B(OH)_i^{(\mu-i)+} + iH$ (1), $Q$ равновесий образования ядро-звеньевых гидроксокомплексов $(q+1)\,B^{\mu+} + qp\,H_2O \rightleftarrows B[(OH)pB]_q^{\{(q+1)\mu-qp\}+} + qpH$ (2), $\nu$ равновесий $A^{\nu-} + jH^+ \rightleftarrows H_jA^{(\nu-j)-}$ (3) и $N$ равновесий $B^{\mu+} + nA^{\nu-} \rightleftarrows BA_n^{(n\nu-\mu)-}$. В этом случае расчетные ф-лы Ледена (Leden I. «Z. phys. Chem.», 1941, 188, 160) и Бьеррума (Bjerrum J., Metal ammine formation in aqueous solution. Copenhagen, 1941) принимают соответственно вид: $[\Phi - \varphi_1 - f(b)]\,a^{-1} = \Sigma_{n=1}^{N}\beta_n a^{n-1}$ (4) и $\bar{n}_0[\varphi_1 + f(b)] / (1 - \bar{n}_0)\,a = \Sigma_{n=1}^{N} \times (n - \bar{n}_0)\,a^{n-1}\beta_n / (1 - \bar{n}_0$ (5), где $\Phi = C_B/b$, $b = [B]$, $a = [A]$, $\varphi_1 = 1 + \Sigma_{i=1}^{\mu}\eta_i[H^+]^{-i}$, $\eta_i$ — константы равновесий (1), $f(b) = k_0\Sigma_{q=1}^{Q}(q+1)\,k^q b^q [H^+]^{-qp}$, $k_0k^q$ — константа $q$-й ступени многозвеньевого гидролиза (2), $\bar{n}_0 = [C_A - a(1 + \Sigma_{j=1}^{\nu}\sigma_j[H^+]^j)]\,C_B^{-1}$, $C_A$ и $C_B$ — соответственно общие конц-ии A и B в р-ре, $\sigma_j$ — константы равновесий (3). Для вычисления $\beta_n$ при наличии в р-ре равновесий (2) должны быть известны $a$ и $b$. При пренебрежении равновесиями (2) для вычисления $\beta_n$ по ур-нию (4) нужно знать $a$ и $b$, а при вычислении $\beta_n$ по ур-нию (5) достаточно знать $a$. В общем случае необходимо измерять равновесные конц-ии $a$ и $b$. При учете равновесий (2) следует измерять $b$ и вычислять $a$ для случаев прибавления в систему к-ты HR или MOH соответственно по ф-лам $a = (\psi_1 b + k_0\Sigma_{q=1}^{Q} qpk^q b^{q+1}[H^+]^{-qp} + c_R + [OH^-] - [H^+])\,\psi_2^{-1}$ и $a = (\psi_1 b + k_0\Sigma_{q=1}^{Q} qpk^q b^{q+1}[H^+]^{-qp} - c_M + [OH^-] - [H^+])\,\psi_2^{-1}$, где $c_R$ и $c_M$ — общие конц-ии соответственно R и M, $\psi_1 = \Sigma_{i=1}^{\mu} i\eta_i[H^+]^{-i}$, $\psi_2 = \Sigma_{j=1}^{\nu} j\sigma_j[H^+]^j$. При пренебрежении равновесиями (2) $a$ и $b$ можно вычислять для случаев прибавления в систему HR или MOH соответственно по ф-лам $a = (\psi_1 b + c_R + [OH^-] - [H^+])\,\psi_2^{-1}$, $b = (\psi_2 a - c_R - [OH^-] + [H^+])\,\psi_2^{-1}$ и $a = (\psi_1 b - c_M + [OH^-] - [H^+])\,\psi_2^{-1}$, $b = (\psi_2 a + c_M - [OH^-] + [H^+])\,\psi_1^{-1}$. При гидролизе только $A^{\nu}$-ионов $a$ вычисляется по ф-лам $a = (c_R + [OH^-] - [H^+])\,\psi_2^{-1}$ или $a = ([OH^-] - c_M - [H^+])\,\psi_2^{-1}$, а $\beta_n$ следует определять по ур-нию Бьеррума. При гидролизе только $B^{\mu+}$-ионов $b$ вычисляется по ф-лам $b = ([H^+] - c_R - [OH^-])\,\psi_1^{-1}$ или $b = ([H^+] + c_M - [OH^-])\,\psi_1^{-1}$, а значения $a$ следует измерять. Отмечается, что единственным рациональным методом решения (4) и (5) является вариант способа наименьших квадратов, приспособленный к получению наивероятнейших значений физ. констант.

Ю. Харитонов

6В79. **Графическое определение формул и констант равновесия комплексных соединений, примененное к случаю двух комплексов.** Wormser Yvette. Détermination graphique de la formule et des constantes d'équilibre de complexes imparfaits appliquée au cas de deux complexes. «C. r. Acad. sci.», 1960, **250**, № 22, 3647—3649 (франц.).—Предложен способ графич. анализа кривых зависимости функции образования Бьеррума от логарифма конц-ии свободного лиганда для случая сосуществования равновесий $M + nA \rightleftarrows MA_n$ и $MA_n + (n_1 - n)A \rightleftarrows MA_{n_1}$. Используются заранее изготовленные сетки кривых, вычерченные для $n = 1$ и $n_1 = 2$ или 3 и $n = 2$ и $n_1 = 3$ или 4, произвольно выбранного значения константы равновесия $K_1$ и ряда значений $K_2 = rK_1$, где $r$ — целое положительное число. Смещая сетки вдоль оси абсцисс, добиваются совпадения опытной кривой с одной из кривых сеток и таким образом находят $n$ и $n_1$; константы равновесия вычисляют из величины смещения, $r$, $n$ и $n_1$. Выведены расчетные ф-лы.

И. Рысс

6В80. **Использование комплексов типа взаимопроникновения для препаративного и аналитического исследования стереоизомерии.** Daecke H. Ein Durchdringungskomplex als Beispiel für die präparative und analytische Behandlung der Stereoisomerie, «Math. und naturwiss. Unterr.», 1960, **13**, № 4, 160—168 (нем.).—Обзор. Обсуждаются вопросы стереоизомерии комплексов типа взаимопроникновения (в отличие от «нормальных» комплексов автор называет комплексами типа взаимопроникновения такие комплексы, в которых координационная связь включает ковалентность). Библ. 18 назв.

А. Н.

6В81. **Исследование взаимодействия перекиси лития с водяным паром и углекислым газом.** Селезнева К. И. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 8, 1688—1695.—Исследованием взаимодействия $Li_2O_2$ с водяным паром в интервале 23—300° показано, что до 200° $Li_2O_2$ водяным паром практически не разлагается. При 23° взаимодействие $Li_2O_2$ с водяным паром сопровождается гидратацией с образованием $Li_2O_2 \cdot H_2O$ и частичным образованием $LiOH \cdot H_2O$ за счет незначительного выделения $O_2$. Выше 200° $Li_2O_2$ заметно реагирует с водяным паром с образованием LiOH с эквивалентным выделением $O_2$. При 300° и выше наряду с хим. разложением $Li_2O_2$ водяным паром происходит термич. разложение $Li_2O_2$. Исследованием взаимодействия $Li_2O_2$ с сухой $CO_2$ установлено, что процесс карбонизации начинает заметно протекать при т-ре > 200° с постепенным затуханием. За 60 мин. карбонируется только $^1/_3$ $Li_2O_2$, так как возрастает диффузионное сопротивление. Исследованием взаимодействия $Li_2O_2$ с $CO_2$ в присутствии водяного пара показано, что поглощение $CO_2$ начинает активно протекать при 200°.

Из резюме автора

6В82. **Об обратимости реакции взаимодействия бета-сподумена с сульфатом калия.** Плющев В. Е. «Докл. АН СССР», 1960, **131**, № 3, 584—586.—Для выяснения характера извлечения Li и Na при сульфатной обработке β-сподумена (I) изучены продукты, образующиеся при спекании I, содержащего 5,44% $Li_2O$ и 3,20% $Na_2O$, с различными кол-вами $K_2SO_4$ при т-рах 700—1100°. В результате спекания Li и Na переходят в растворимое состояние (в виде сульфатов), причем относительное кол-во перешедшего в растворимую фазу Na всегда ниже, чем Li. Доля перешедших в растворимую фазу Li и Na растет с увеличением т-ры спекания и избытка $K_2SO_4$. Обнаружено, что при спекании природного лейцита с $Li_2SO_4$ (1 : 1 и 1 : 2) при 800, 900 и 1000° образуется I, чем доказана обратимость основной р-ции сульфатного способа переработки I: $2\beta\text{-}Li[AlSi_2O_6] + K_2SO_4 \rightleftarrows 2\alpha\text{-}K[AlSi_2O_6] + Li_2SO_4$.

В. Рословский

6В83. **Исследование взаимодействия хромового ангидрида с хроматом калия.** Спицын Викт. И., Афонский Н. С., Цирельников В. И. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 9, 1970—1972.—Расплавленный $CrO_3$ при 208—220° взаимодействует с $K_2CrO_4$, образуя $K_2Cr_2O_7$. Однако р-ция происходит неполно, по-видимому, вследствие ее гетерог. характера. При 270—280°

имеет место обменная р-ция $K_2CrO_4$ с продуктом разложения $CrO_3$ — бихроматом 3-валентного хрома: $3K_2CrO_4 + Cr_2(Cr_2O_7)_3 = 3K_2Cr_2O_7 + Cr_2(CrO_4)_3$. Обе р-ции дают выход $K_2Cr_2O_7$, равный 80—85%. Применение смесей $K_2CrO_4$ и $CrO_3$, более богатых $CrO_3$, чем эквимолярная, позволяет превратить весь $K_2CrO_4$ в бихромат. Наличие изотопного обмена Cr между р-ром $K_2CrO_4$ и твердым $Cr_2^*O_3$ препятствует изучению р-ций между $K_2CrO_4$ и $CrO_3$ в твердом состоянии методом изотопного обмена. Резюме авторов

6В84. **Химические факторы, влияющие на разложение пикрата калия.** Szabó Zoltán, Száva József. A káliumpikrát termikus bomlását befolyásoló tényezők. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 6, 227—234 (венг.; рез. нем.).—Изучено разложение пикрата калия в различных условиях и показано, что наряду с физ. параметрами на кинетику разложения пикрата калия влияют и хим. факторы. А. Р.

6В85. **Дополнительные данные о химизме взаимодействия сернистого цинка с раствором селенистой кислоты.** Марковский Л. Я., Смирнова Р. И. «Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии», 1960, вып. 43, 128—134.—Приведены дополнительные данные по химизму первичных р-ций при взаимодействии ZnS с селенистой к-той. Показано, что образование селенита Zn проходит через промежуточную стадию образования кислого селенита Zn. Дана новая уточненная схема первичных р-ций. Приведены предварительные данные по теплотам взаимодействия ZnS с селенистой к-той. Резюме авторов

6В86. **Взаимодействие урансодержащих расплавов галоидных солей с висмутом.** Ничков И. Ф., Распопин С. П., Бажков Ю. В. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 9, 2136—2139.—При изучении взаимодействия расплава галогенидов щел. металлов, содержащих некоторое кол-во $UCl_4$, с Bi установлено, что $U^{3+}$, образующийся за счет перезарядки ионов $U^{4+}$ по р-ции $3U^{4+} + Bi \rightarrow 3U^{3+} + Bi^{3+}$, полностью связывается в соединение, нерастворимое ни в солевом расплаве, ни в Bi. Резюме авторов

6В87. **О взаимодействии $NbCl_5$ и $TaCl_5$ с $PSCl_3$.** Нисельсон Л. А. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 7, 1634.—Изучены растворимости $TaCl_5$ и $NbCl_5$ в $PSCl_3$. Установлено, что в отличие от аналогичных систем, образуемых пентахлоридами Ta и Nb с $POCl_3$, в данном случае заметное хим. взаимодействие между $Ta(Nb)Cl_5$ и $PSCl_3$ отсутствует. Высказано предположение, что в соединениях $Ta(Nb)Cl_5 \cdot POCl_3$ хим. связь металла с P осуществляется через кислород. А. Р.

6В88. **Выделение очень малых количеств фторида соосаждением с сульфатом бария.** Münze R. Die Isolierung kleinster Fluoridmengen durch Mitfällung mit Bariumsulfat. «Kernenergie», 1960, 3, № 5, 429—434 (нем.).—Изучено соосаждение $F^-$ с $BaSO_4$ (I) при введении р-ра $BaCl_2$ в р-р $(NH_4)_2SO_4$, содержащий $F^-$. При очень малых конц-иях $F^-$ в качестве индикатора применялся $(F^{18})^-$, полученный облучением $LiNO_3$ по р-циям $Li^6(n, \alpha)H^3$ и $O^{16}(t, n)F^{18}$; водн. р-р мишени отделялся от посторонней активности действием Na-формы катионита KPS-200. Изучение влияния длительности контакта р-ра с осадком не дало воспроизводимых результатов. $NH_4^+$ включается в решетку в значительно меньших кол-вах, чем $F^-$; при $pH < 2$ соосаждение $F^-$ не происходит, а при pH 2—4 оно пропорционально pH. Эти данные показывают, что F содержится в решетке I в виде $F^-$, а не $HF_2^-$, т. е. не образуются смешанные кристаллы типа I — $NH_4HF_2$. Коэф. распределения $F^-$ между р-ром и I мало зависит от т-ры; характер зависимости его от конц-ии соответствует гомог. распределению $F^-$ в решетке I. Соосаждение $F^-$ с $BaSO_4$ при $pH < 3$ может быть применено для выделения микроколичеств фтора. И. Рысс

6В89. **Изучение реакций обмена йода в системах, содержащих трехлористый йод.** Фиалков Ю. Я. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 7, 1567—1571.—Изучен обмен $JCl_3$ с JCl, $KJO_3$ и $NaJO_4$ в солянокислой среде при т-ре $20{,}0 \pm 0{,}2°$ с применением радиоактивного индикатора $J^{131}$. Во всех случаях радиоактивным йодом метился $JCl_3$. В системе $JCl_3$ — JCl в 0,8 н. HCl найден полный обмен за время, меньшее времени разделения (3 мин.— время от начала приливания р-ра JCl к р-ру $JCl_3$ и до конца приливания р-ра NaOH; обменом между NaJ и $NaJO_3$ в щел. среде при комнатной т-ре можно пренебречь). В системах $JCl_3$ — $KJO_3$ и $JCl_3$ — $NaJO_4$ обмен не обнаружен. Не обнаружен обмен также в системе NaJ — $NaJO_4$ (радиоактивным йодом метился NaJ) в 0,1 н. NaOH. Ю. Муромский

6В90. **О карбонизации растворов алюмината натрия, содержащих небольшую примесь галлата натрия.** Пермякова Т. В., Лилеев И. С. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 9, 1999—2006.—Показана большая устойчивость р-ров галлата Na (I) по сравнению с р-рами алюмината Na. Получены р-ры I, которые не разлагались в течение очень большого периода времени. Изучен процесс карбонизации р-ров I при 20 и 90°. Установлено, что Ga начинает выделяться в осадок лишь при отсутствии в р-ре едкой щелочи и может быть выделен из р-ра практически полностью. При помощи хим. и рентгеновского анализов установлено, что основным продуктом карбонизации при 90° является гидрат окиси галлия, а при 20° сначала в осадок выделяется гидрат окиси галлия, а затем смесь его с галлокарбонатом Na. При изучении с помощью $Ga^{72}$ процесса карбонизации р-ров алюмината Na, содержащих небольшую примесь I, подтверждено, что при этом процессе Ga может быть выделен из р-ра полностью, но выделение его происходит в конце процесса. А. Р.

6В91. **Осаждение никеля и кобальта из раствора хлористого железа.** Крюкова В. Н., Цефт А. Л., Сериков А. П. «Тр. Вост.-Сиб. фил. Сиб. отд. АН СССР», 1960, вып. 25, 76—82.—Показана возможность осаждения Ni и Co из р-ра $FeCl_2$ с помощью никелевого штейна, металлич. Fe и совместным действием элементарной S и Fe. Повышение т-ры и увеличение избытка осадителей благоприятствуют течению процесса осаждения. Установлено, что наиболее эффективными осадителями являются металлич. Fe и элементарная S при их совместном действии. Двухстадийная противоточная система осаждения позволяет выделить Ni и Co из р-ра с получением чистых осадков их сульфидов и р-ра $FeCl_2$, практически свободного от примесей. Резюме авторов

6В92. **Исследование восстановительного действия некоторых органических соединений на некоторые ионы. I. Действие криогенина и изониазида на ионы $Fe^{3+}$, $Sb^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Hg_2^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Ce^{4+}$, $Au^{3+}$ и $Ag^+$.** Grecu I., Handelsmann V., Curea E. Contribuţii la studiul acţiunii reducătoare a unor compuşi organici asupra unor ioni. I. Actiunnea criogeninei şi a izoniazidei asupra ionilor $Fe^{3+}$, $Sb^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Hg_2^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Ce^{4+}$, $Au^{3+}$, şi $Ag^+$. «Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj», 1959, 10, № 2, 299—304 (рум.; рез. русск., франц.).—Изучено восстановительное действие фенилсемикарбазида и гидразида изоникотиновой к-ты (изониазида) на ионы $Fe^{3+}$, $Sb^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Hg_2^{2+}$, $Ag^+$, $Hg^{2+}$, $Ce^{4+}$, $Au^{3+}$, в зависимости от среды. Предложены быстрые весовые методы определения серебра и ртути в отсутствие других ионов или в присутствии ионов $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Bi^{3+}$, $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, основанные на восстановлении до металлич. Ag или до металлич. Hg. Из резюме авторов

---

**См. также:** раздел *Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли* и рефераты: Строение и свойства молекул и кристаллов 6Б96, 6Б198—6Б201, 6Б207. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 6Б459, 6Б468, 6Б539—6Б544. Комплексные соединения 6Б205, 6Б208, 6Б390, 6Б440, 6Б659

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ
## II

**Рефераты 6Г1—6Е88** **№ 6** **25 марта 1961 г.**


## Г. КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, В. Д. Коншин*

6Г1. **Происхождение метеоритов.** Mason Brian. The origin of meteorites. «J. Geophys. Res.», 1960, 65, № 9, 2965—2970 (англ.)

6Г2. **Каменный метеорит Тэуци (1937).** Savu H. Meteoritul pietros de la Tăuţi (1937). «Studii şi cercetări geol. Acad. RPR», 1959, 4, № 2, 273—280 (рум.; рез. русск., франц.).—Метеорит упал в 1937 г. в июле или августе в общине Тэуци (область Орадя). Падению предшествовал болид. Обнаружено два индивидуальных экземпляра: один весом 20 *кг*, второй — 0,5 *кг*, найденный в 6 *км* к югу от первого. Метеорит относится к перекристаллизованным бронзитово-оливиновым хондритам. Хим. состав (в %): $SiO_2$ 39,77, $Al_2O_3$ 3,10, $Fe_2O_3$ 5,80, FeO 15,43, MgO 22,00, CaO 2,00, $Na_2O$ 1,52, $K_2O$ 0,15, $TiO_2$ 0,10, $P_2O_5$ 0,24, MnO 0,72, S 0,265, Fe 5,37, Ni 0,95, Cr 0,17, Co 0,017, $H_2O^{+105°}$ 0,50, сумма 100,447. Спектральным анализом качественно определены Cu и Sr. Содержание U $< 0,00060\%$ (определено радиометрически). Л. Кваша

6Г3. **Аэролит Tarquimpol (департамент Мозель).** Maubeuge Pierre L. L'aérolithe de Tarquimpol (Moselle). «Bull. Soc. sci. Nancy», 1959, 18, № 4, 334—338 (франц.).—Под этим названием автор описывает кусочек, отбитый от образца весом 425 *г*, извлеченного из земли на гл. 1 *м* и на основании микроскопич. и хим. исследований принимаемого за метеорит. Л. Кваша

6Г4. **Законы геохимического распределения [элементов].** Heier Knut S. Geokjemiske fordelingslover. «Tidsskr kjemi, bergvesen og metallurgi», 1960, 20, № 7, 176—183 (норв.; рез. англ.)

6Г5. **Изучение распределения некоторых геохимических данных.** Tennant C. B., White M. L. Study of the distribution of some geochemical data. «Econ. Geol.», 1959, 54, № 7, 1281—1290 (англ.).—Показано, что об аномалиях в распределении минералов можно судить по диаграммам, построенным на логарифмич. вероятностной бумаге. Если вместо ожидаемой прямой линии получается ломаная линия, то это свидетельствует о наличии смешанного распределения, образованного в результате смешивания двух или нескольких статистич. совокупностей, одна из которых может относиться к зоне рудообразования. Приводятся два геохим. и один биогеохим. примеры с четкими интерпретациями излома прямых. Утверждается, что метод имеет практич. значение при решении поисковых задач и что может оказаться полезным дополнительное изучение с помощью этого метода ранее накопленных данных. В. Налимов

6Г6. **15 лет чехословацкой геохимии.** Vtělenský Jiří. 15 let československé geochemie. «Věstn. Ústřed. ústavu geol.», 1960, 35, № 5, 345—349 (чешск.)

6Г7. **Обзор по теории теоретических тарелок в хроматографии и связь ее с прохождением жидкостей в породах и осадках.** Nagy Bartholomew. Review of the chromatographic «plate» theory with reference to fluid flow in rocks and sediments. «Geochim. et cosmochim. acta», 1960, 19, № 4, 289—296 (англ.).—С целью углубления данных о происхождении и миграции нефти рассмотрена возможность хроматографич. разделения органич. в-в при прохождении их через осадочные породы. Показано, что обычный компонент осадочных пород — кварцевый песок — может способствовать хроматографич. разделению в присутствии воды. При этом растворенное в-во адсорбируется на зернах песка из воды. Коэф. распределения равен нулю, если растворенное в-во: 1) не адсорбируется на поверхности частичек минерала, 2) растворяется в органич. в-ве породы, 3) не занимает место обмениваемого иона в глинистых минералах. Р. Хмельницкий

6Г8. **Химический анализ гранита и диабаза** Stevens Rollin E., Niles William W. Chemical analyses of the granite and the diabase «Geol. Surv. Bull.», 1960, № 1113, 3—43 (англ.).— Сообщаются новые результаты более 30 полных или частичных анализов двух стандартных силикатных проб — гранита G-1 и диабаза W-1, выполненных в лабораториях разных стран (результаты первой серии анализов этих проб см. «Geol. Surv. Bull.», 1951, № 980, 1—69). Кратко описана принятая методика анализа и обсуждаются источники возможных ошибок. Результаты анализов представлены: 1) таблицами, в которых приведены средние значения $\bar{x}$, квадратичные отклонения *s*, коэф. вариации *C*, медианы *M* и доверительные границы $\bar{x}+s$ и $\bar{x}-s$; 2) *S*-образными диаграммами распределений, на которых по оси ординат нанесены номера проб, расположенные в порядке возрастания конц-ии, по оси абсцисс — соответствующие им значения конц-ии; на диаграммах нанесены также значения $\bar{x}$, *M* и $s \pm x$. Анализ этих диаграмм показал, что имеет место отрицательное смещение для результатов по $SiO_2$ и $K_2O$ и положительное смещение по $Al_2O_3$. Для $\bar{x}$ от 2 до 0,03 % величины *C* колеблются от 5,36 до 91,82 %, причем большинство значений *C* лежит в пределах 18—45 %. Рассмотрены результаты анализов, выпол-

ненные методами, отличными от стандартного (ускоренные фотоколориметрич. методы, прямое определение $Al_2O_3$, пламеннофотометрич. определение щелочей и т. д.). Показано, что, пользуясь результатами этой серии анализов, можно с достаточной степенью надежности установить состав проб. Расхождение в способах представления результатов анализа ($\bar{x}$ или $M$), различие в способах подсчетов (сохранение или отбрасывание проб, лежащих вне интервала $\bar{x} \pm s$), а также расхождение с результатами предыдущей серии анализов в большинстве случаев не выходят за пределы сотых долей процента. В. Налимов

6Г9. **Определение абсолютного возраста осадочных и вулканогенных формаций.** Полевая Н. И., Мурина Г. А., Спринцсон В. Д., Казаков Г. А. В сб. «Определение абсолютн. возраста дочетвертичн. геол. формаций». М., АН СССР, 1960, 32—54 (рез. англ.).—На основании эксперим. работ и литературных данных рассмотрена возможность применения сильвинов (I), глауконитов (II) и эффузивных пород (III) для определения абс. возраста по Ar-методу. Приведены результаты определения возраста многочисленных образцов II и III Дальнего Востока, Русской платформы, Урала, Сибири и Китайской платформы. Возраст вычислен с использованием следующих значений констант: $\lambda_k = 5{,}57 \cdot 10^{-11}$ лет$^{-1}$, $\lambda = 4{,}72 \cdot 10^{-10}$ лет$^{-1}$. Авторы считают, что основным фактором, приводящим к занижению данных Ar-метода для I, является их перекристаллизация. Это чрезвычайно затрудняет подбор образцов, пригодных для абс. датирования. Сравнение абс. и относительной геохронологии путем использования для первой II и III показывает, что данные по мезо-кайнозою и нижнему палеозою — верхнему протерозою достаточно надежны и свидетельствуют о больших возможностях Ar-метода. Впервые получены значения возраста в интервале 500—1300 млн. лет для древнейших осадочных образований Русской платформы, Урала и Вост. Сибири. Значительно слабее освещены верхний и средний палеозой — из-за недостатка надежно датированного материала. Ввиду возникшего несогласия с существующей шкалой абс. геохронологии для интервала времени нижняя пермь — девон, авторы считают необходимым получить эти данные по ряду районов. Используемый метод окажет реальную помощь при уточнении границ геологич. подразделений, а также при корреляции немых осадочно-вулканогенных образований. Р. Хмельницкий

6Г10. **Результаты определения аргоновым методом возраста эталонных проб мусковита, биотита и микроклина.** Афанасьев Г. Д., Кожина Т. К., Старик И. Е. В сб. «Определение абсолютн. возраста дочетвертичн. геол. формаций». М., АН СССР, 1960, 9—14 (рез. англ.).—Эталонные пробы микроклина (I), биотита (II) и мусковита (III) исследовались в 6 лабораториях СССР. Результаты определения (для I, II и III соответственно): K $10{,}98 \pm 0{,}10$; $7{,}78 \pm 0{,}31$; $8{,}67 \pm 0{,}27$%, Ar $0{,}930 \pm 0{,}053$; $0{,}890 \pm 0{,}050$; $0{,}991 \pm 0{,}044$ *мм³/г*. K определялся различными методами: дипикриламиновым, перхлоратным, ускоренным, хлорплатинатным. Результаты определения возраста (в млн. лет): $1478 \pm 68$, $1814 \pm 26$, $1816 \pm 29$. При вычислении возраста использованы следующие значения констант: $\lambda_k = 5{,}57 \cdot 10^{-11}$ год$^{-1}$, $\lambda\beta = 4{,}72 \cdot 10^{-10}$ год$^{-1}$. Проведенная сверка результатов определений показала надежность применяемых методов и высокий класс аналитич. работы в лабораториях. Р. Хмельницкий

6Г11. **Значение миграции радиоэлементов из минералов для определения их возраста свинцовым методом.** Старик И. Е., Старик Ф. Е., Петряев Е. П., Лазарев К. Ф., Елизарова А. Н. В сб. «Определение абсолютн. возраста дочетвертичн. геол. формаций». М., АН СССР, 1960, 15—31 (рез. англ.).—На основании эксперим. и литературных данных рассмотрены следующие вопросы: 1) нарушение кристаллич. решетки минерала, 2) радиоактивная отдача образующихся ядер, 3) диффузия радиоэлементов из кристаллич. решетки. Показано, что причиной несовпадения вычисленных возрастов по разным отношениям Pb следует считать прежде всего плохую сохранность образца минерала, вследствие чего происходит миграция радиоэлементов, различная для каждого из них. Определяемые коэф. эманирования и проценты выщелачиваемости не могут количественно характеризовать миграцию радиоэлементов в природных условиях, так как в настоящее время невозможно учесть все факторы, влияющие на эти процессы. Для оценки вероятности значений возраста, вычисленных по тому или иному отношению, необходимо изучить предельную выщелачиваемость основных элементов радиоактивных рядов. Чем больше атомов радиоэлементов данного ряда находится в капиллярах и нарушениях минерала, тем менее правилен возраст, вычисленный по элементам этого ряда. Р. Хмельницкий

6Г12. **Проблема абсолютного возраста докембрия Балтийского щита.** Герлинг Э. К., Полканов А. А. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 52—53. Дискус., 154—162.—См. РЖХим, 1959, № 18, 63975.

6Г13. **Геохронология докембрия Балтийского щита.** Полканов А. А., Герлинг Э. К. В сб. «Определение абсолютн. возраста дочетвертичн. геол. формаций». М., АН СССР, 1960, 57—82 (рез. англ.).—Приведен обзор работ, основанный на 450 определениях абс. возраста интрузивных и метаморфич. формаций докембрия щита. Преобладающая часть определений выполнена Ar-методом по слюдам в Лаборатории геологии докембрия АН СССР в сотрудничестве с Геологич. ин-том Финляндии. Р. Хмельницкий

6Г14. **Абсолютный возраст пород Центрального Тянь-Шаня и применение аргонового метода к метаморфическим и осадочным породам.** Крылов А. Я. В сб. «Определение абсолютн. возраста дочетвертичн. геол. формаций». М., АН СССР, 1960, 222—244 (рез. англ.).—На примере геологически однородной центральной части сев. зоны Тянь-Шаня и некоторых других районов рассмотрены: 1) стабильность отношения Ar : K в одновозрастных гранитоидах; 2) возраст магматич. пород; 3) отношение Ar : K в метаморфич. породах; 4) применение Ar-метода для решения вопросов палеотектоники; 5) изменение отношения Ar : K в процессе разрушения гранитов и миграции продуктов распада; 6) определение возраста галек, песков и песчаников; 7) отношение Ar : K в глинах и илах, сохранность в них радиогенного Ar и некоторые вопросы вещественного состава; 8) возможность применения радиоактивных методов определения возраста для палеографич. построений. Отмечено, что в метаморфич. породах хорошо сохраняется отношение Ar : K соответствующее времени их метаморфизма. Оно выдерживается по площади и по разрезу и совпадает с этим временем для интрузий, сопутствующих метаморфизму. Это дает возможность использовать Ar-метод для увязки единых тектоно-магматич. циклов и для палеотектонич. построений. При выветривании гранитоидов намечаются два этапа в изменении отношения Ar : K. Вначале потеря Ar опережает потерю K. В конечных продуктах выветривания эта разница исчезает и восстанавливается отношение $Ar^{40} : K^{40}$, характерное для свежих пород. Максим. величина потери Ar при выветривании $\leqslant 30$%, но обычно значительно меньше. При измельчении полевого шпата существенной потери Ar не наблюдается. В гранитных гальках, песках, песчаниках, терригенных глинах и илах сохраняется отношение Ar : K, соответствующее возрасту исходного материала. Это открывает новый дополнительный путь для решения вопросов литологии, морской геологии и палеогеографии. Р. Х

6Г15. **Абсолютный возраст гранитных интрузий Центрального и Северного Казахстана и шкала геологического времени.** Комлев Л. В. В сб. «Определение абсолютн. возраста дочетвертичн. геол. формаций». М., АН СССР, 1960, 208—221 (рез. англ.).—Для определения абс. возраста герцинских и каледонских гранитных интрузий изучены 52 пробы, представленные главным образом слюдами из гранитов и пегматитов. Для расчета Ar-возраста использованы следующие значения констант: $\lambda_k$ 5,57·10$^{-11}$ год$^{-1}$, $\lambda_\beta$ 4,72·10$^{-10}$ год$^{-1}$. Серия определений Pb-методом выполнена по радиоактивным акцессорным минералам из пегматитовых жил, связанных с гранитами. Точность возрастных данных оценена в ±5%. Установленное несоответствие этих и геологич. данных для гранитных интрузий указывает на весьма значительные дефекты палеозойской геологич. шкалы; отмечен систематич. характер отклонений от старого варианта шкалы Холмса и более позднего варианта Кея. Приведены следующие полученные значения возраста (в млн. лет): конец палеозоя 260, пермо-карбон 300, конец визе — средний карбон 360, нижний девон 420, конец среднего ордовика 500. Р. Хмельницкий

6Г16. **Абсолютный возраст некоторых магматических пород Дальнего Востока.** Красный Л. И., Полевая Н. И. В сб. «Определение абсолютн. возраста дочетвертичн. геол. формаций». М., АН СССР, 1960, 245—251 (рез. англ.).—Рассмотрены результаты определения возраста по Ar-методу свыше 200 образцов слюд и пород палеозоя (табличные данные отсутствуют). Полученные данные в целом хорошо отражают возрастную последовательность магматич. пород. Однако авторы считают преждевременным уточнение стратиграфич. позиции палеозойских комплексов только на основании данных Ar-метода. Р. Хмельницкий

6Г17. **Абсолютный возраст геологических образований Урала и Приуралья.** Овчинников Л. Н., Гаррис М. А. В сб. «Определение абсолютн. возраста дочетвертичн. геол. формаций». М., АН СССР, 1960, 195—207 (рез. англ.).—На материале слюд, полевых шпатов и некоторых других K-содержащих минералов (глауконит, нефелин, роговая обманка, скаполит) для различных магматич., метаморфич. и осадочных образований Ar-методом получено свыше 250 значений абс. возраста. Небольшое кол-во определений для эффузивных и мелкозернистых гипабиссальных образований произведено на материале самих пород. Для расчета возраста использованы следующие значения констант: $\lambda = 5{,}57 \cdot 10^{-11}$ год$^{-1}$, $\lambda\beta = 4{,}72 \cdot 10^{-10}$ год$^{-1}$, $K^{40} = K \cdot 1{,}22 \cdot 10^{-4}$. Несколько определений проведено по Pb-α-методу. Как правило, имеет место хорошее согласование значений абс. возраста между собой и с геологич. данными. На основании проведенных исследований в докембрии и палеозое выделено 7 крупных этапов проявления магматизма и метаморфизма: архейский, нижнепротерозойский, среднепротерозойский, верхнепротерозойский, нижнепалеозойский, среднепалеозойский и верхнепалеозойский. В частности, на примере слюд Булдымского месторождения вермикулита выяснено, что гидратация биотита с выносом K и замещением его оксонием совершенно не влияет на радиоактивное равновесие между $K^{40}$ и $Ar^{40}$. Получены также данные, свидетельствующие об отсутствии связи между потерей Ar и пертитизацией. Р. Хмельницкий

6Г18. **Обзор представлений о металлогенической классификации складчатых областей и платформ (В порядке дискуссии).** Харкевич Д. С. «Узб. геология ж.», «Узб. геол. ж.», 1960, № 4, 48—57 (рез. узб.)

6Г19. **К вопросу о типах рудоносных территорий.** Радкевич Е. А. В сб. «Прикл. геол. Вопр. металлогении». М., Госгеолтехиздат, 1960, 32—43 (рез. англ.).—Рудоносные территории разделяются на классы по их принадлежности к крупным тектонич. элементам — платформам и линейным геосинклинальным областям, а также областям блоково-мульдовых или омоложенных платформ, которые являются промежуточными между ними и характеризуются особыми металлогенич. чертами. По геохим. признаку области развития эндогенных месторождений, связанных с магматизмом, подразделяются на два типа — фемический (развитие основных и ультраосновных пород) и сиалический (развитие кислых пород). Металлогенич. специфика более дробных подразделений характеризуется с учетом химизма пород, слагающих различные структурные элементы, тектонич. особенностей и степени влияния глубинных магматич. очагов на формирование рудоносных р-ров. А. Попов

6Г20. **Месторождения тантала и ниобия и их использование.** Charrin V. Les gisements et les applications du tantale et du niobium. «Génie civil», 1960, **137**, № 12, 274—277 (франц.).— Краткий обзор месторождений и пород, содержащих Ta и Nb. Приведены хим. и физ. характеристики этих металлов, а также современные способы их получения и разделения в производственном масштабе. Освещаются перспективы увеличения масштабов их добычи. Р. Шерешевская

6Г21. **Минералогическое изучение некоторых никелевых руд — так называемого «шоколадного никеля».** Caillere S., M-lle, Henin M. S. Etude minéralogique de certains minerais de nickel dits «nickel chocolat». «Silicates industr.», 1960, **25**, № 6, 293—296 (франц.).—Приведены результаты термич., рентгенографич. и хим. исследования 12 образцов (10 из Новой Каледонии и 2 из Греции) темноокрашенных (так называемых «шоколадных») Ni-руд. Дифференциальный термич. анализ показал присутствие в них гётита, антигорита, талька и монтмориллонита. Fe присутствует в виде гётита и другого неидентифицированного минерала. Происхождение Al, кол-во которого в некоторых образцах значительно, осталось невыясненным. Большая часть Ni входит в решетку антигорита. Р. Шерешевская

6Г22. **Икунолит, новый висмутовый минерал из рудника Икуно, Япония.** Kato Akira. Ikunolite, a new bismuth mineral from the Ikuno mine, Japan. «Mineral. J.», 1959, **2**, № 6, 397—407 (англ.). — Минерал обнаружен в ферберит-висмут-висмутинкт-кварцевых жилах, секущих миоценовые вулканич. отложения. Месторождение описано ранее (Kato T. «Jap. Jour. of Geol and Geogr.», 1928, **5**, 126—133). Цвет свинцово-серый, блеск металлич., спайность совершенная параллельно (0001), твердость 2, черта темно-серая, уд. вес определенный 7,8, вычисленный 7,97, анизотропный. Отнесен к ромбоэдрич. системе, $a$ 13,28 Å, $\alpha$ 18°00′. $Z = 1$ (или $a$ 4,15, $c$ 39,19 Å, $Z = 3$ в гексагон. ячейке), пространственная группа $D_{3d}^{5} - R\bar{3}m$. Результат хим. анализа (в %): Bi 76,69, S 8,89, Se 1,98, остаток (ферберит и кварц) [9,44], сумма [100,00]. Ф-ла по данным хим. анализа $Bi_{3,79}(Se_{2,76}, Se_{0,24})_{3,00}$ близка к $Bi_4(S, Se)_3$ с $S:Se = 92:8$ или $Bi_{4,00}(S_{2,76}Se_{0,24})_{3,00}$, установленной по данным рентгеноструктурного анализа. Минерал сходен с джоазеитом A по структурным, кристаллографич. и оптич. свойствам и относится к той же группе минералов с Bi: (S, Se, Te) = 4 : 3. Является продуктом высокотемпературной минерализации. Р. Хмельницкий

6Г23. **Повторное изучение пилинита и установление его идентичности с бавенитом.** Switzer George, Reichen Laura E. Re-examination of pilinite and its identification with bavenite. «Amer. Mineralogist», 1960, **45**, № 7-8, 757—762 (англ.).—С помощью оптич., хим. и рентгеноскопич. методов изучен образец пилинита из Силезии. Хим. состав (в %): BeO 5,52, $Fe_2O_3$ 0,60, $Al_2O_3$ 9,62, CaO 23,44, $SiO_2$ 57,04, $H_2O+$ 2,86, $H_2O-$ 0,14, MgO 0,22, сумма 99,44. Сравнение получен-

ных данных с литературными, а также идентичность порошкограмм пилинита и бавенита приводит к выводу, что оба эти названия относятся к одному минералу с ф-лой $(Be, Al)_4 \cdot Ca_4(SiO_3)_9 \cdot xH_2O$. Предложено исключить из употребления название «пилинит».
Р. Хмельницкий

6Г24. **Развитие колумбита и ферсмита по пирохлору.** Гайдукова В. С. «Зап. Всес. минералог. о-ва», 1960, 89, № 4, 460—464.—На одном из карбонатитовых массивов Вост. Сибири наблюдались широко развитые процессы «колумбитизации» пирохлора (I) и менее распространенное замещение I ферсмитом (II). I, как правило, сопровождается флюоритом, сульфидами, крокидолитом, реже красным флогопитом, эпидотом, альбитом. Рентгенометрич. анализ II показывает идентичность его с эталонными рентгенограммами этого минерала. При сравнении хим. анализов колумбита и исходного I отмечено возрастание кол-ва $SiO_2$ (SrO, ΣTR, $ZrO_2$, F и $H_2O$ не определялись). Отмечено, что гатчеттолит и коппит (из Норвегии) тоже замещаются колумбитом. Подобно коппиту, I из сибирских карбонатитов после прокаливания иногда обнаруживают на рентгенограммах присутствие «промежуточной ферсмитовой фазы». В известной мере можно считать II промежуточным продуктом процесса колумбитизации I: II развивается по I, колумбит — по II.
Н. Берлинг

6Г25. **Критерии для классификации минералов группы серпентина при помощи дифференциального термического анализа.** Крёйтнер Г. «Rev. géol. et géogr. (RPR)», 1959, 3, № 2, 265—277.—Проведен анализ литературных и эксперим. данных о дифференциальном термич. анализе минералов группы серпентина. Предложена новая классификация, которая позволяет интерпретировать все известные до настоящего времени кривые термограмм. Автор считает, что дифференциальный термич. метод определения минералов группы серпентина проще рентгенографич. анализа и может быть применен в тех случаях, когда оптич. и макроскопич. исследование не обеспечивает необходимых данных.
Р. Хмельницкий

6Г26. **О корреляционной связи между компонентами в магнетитовых рудах месторождений Горной Шории.** Райский П. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Горн. ж.», 1959, № 9, 55—63.—Произведено изучение статистич. связи между компонентами магнетитовых руд Горной Шории ($SiO_2$, CaO, Fe, S, Zn, $Al_2O_3$). Даны интерполяционные ф-лы, позволяющие находить содержание одного компонента по заданным значениям другого.
В. Налимов

6Г27. **Перспективы развития методов петрографического исследования.** Петров В. П. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 53—62. Дискус., 154—162

6Г28. **Метод количественного минералогического анализа с помощью рентгеновских порошкограмм.** Mitchell W. A. A method for quantitative mineralogical analysis by X-ray powder diffraction. «Mineral Mag.», 1960, 32, № 249, 492—499 (англ.).—Описан метод анализа с применением разбавления и внутреннего стандарта. Для обычных определений составлена шкала интенсивностей (первичный внутренний стандарт KCl).
Р. Хмельницкий

6Г29. **К изучению некоторых двойных окислов, которые образует тантал с оловом, ураном и кальцием (применительно к касситериту и бетафиту).** Gasperin M. Contribution à l'étude de quelques oxydes doubles que forme le tantale avec l'étain, l'uranium et le calcium. Application à la cassitérite et à la bétafite. «Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.», 1960, 83, № 1-3, 1—21 (франц.).—Приведены результаты рентгеноспектроскопич. исследования касситеритов (I) и бетафитов (II). В I найдены примеси Fe, Nb, Ta, W, Mn, Ti, Zn, Zr, Ge, Ir, In, V. Для выяснения, может ли $Ta^{5+}$ замещать $Sn^{4+}$ в решетке $SnO_2$ и чем обусловлено это замещение, были проведены синтезы I сплавлением аморфной $SnO_2$ с $Ta_2O_5$ (5—75%). При этом одновременно с I происходило образование новых соединений, состав которых выражается ф-лами $Sn_2Ta_2O_7$ — типа пирохлора (III) и $SnTa_4O_{12}$ — со структурой перовскита. Автор полагает, что в виду подобия $R_i$ $Sn^{4+}$, $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ и $Fe^{3+}$ (0,67—0,74 Å), Ta и Nb, как и Fe, могут замещать Sn в решетке $SnO_2$. В исследованных 4 образцах II (из Мадагаскара) найдены Nb (28—41,9% $Nb_2O_5$), Ta (2,27—5,28% $Ta_2O_5$), U, Fe, Ti, следы Th, Pb, Mn, иногда TR. II синтезировались сплавлением смеси $UO_2 + Ta_2O_5$ (из предположения, что роль Nb и Ta одинакова и что синтез U—Ta равноценен синтезу U—Nb—Ta). В зависимости от колич. соотношений $UO_2$ и $Ta_2O_5$ получены соединения $U_3O_8$, $UTa_2O_7$ (типа III), $UTa_2O_8$. Опыты по перекристаллизации II показали, что можно получать минералы $(U, Ca)_2(Ta, Nb, Ti)_2O_7$ (тип III), (Fe, Nb, Ta, Ti)$O_2$ (тип рутила), (U, Ca)(Ta, Nb, Ti)$_2O_8$ (тип $UTa_2O_8$) и что многие элементы могут мигрировать из одного минерала в другой в зависимости от природы минералов и условий кристаллизации. При сплавлении II с CaO и $CaCO_3$ в различных колич. соотношениях происходит превращение II—III. Автор полагает, что II произошел из III, который содержит U и Ti и потерял бо́льшую часть Ca.
Р. Шерешевская

6Г30. **Соотношение стабильностей гроссуляра и гидрогроссуляра при высоких температурах и давлениях.** Pistorius Carl W. F. T., Kennedy George C. Stability relations of grossularite and hydrogrossularite at high temperatures and pressures. «Amer. J. Sci.», 1960, 258, № 4, 247—257 (англ.).—Изучены системы гидрогроссуляр + кварц и анортит + волластонит + +вода при 15 500 *б* и 810°. Отмечено наличие непрерывного ряда твердых р-ров от гроссуляра, через гидрогроссуляр до гибшита. Состав гидроглоссуляра > 500° и в равновесии с кварцем определяется почти полностью т-рой. Гроссуляр стабилен при > 780° и давлении $H_2O$ 15 *кб* в присутствии кварца.
Р. Хмельницкий

6Г31. **Оптические методы изучения структурных превращений в полевых шпатах.** Марфунин А. С. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 735—740

6Г32. **Синтез никель-оливина.** Hayashi Hiroshi, Naka Shigeharu. «Нагоя коге гидзюцу сикэнсё хококу», «Repts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya», 1960, 9, № 4, 196—201 (японск.; рез. англ.).—Описаны условия синтеза и свойства ортосиликата Ni, обладающего оливиновой структурой и, подобно файялиту, образующего в любых соотношениях твердый р-р с форстеритом. При избытке NiO или $SiO_2$ ортосиликат отделяется от обычного ортосиликата, и метасиликат в этом случае не образуется. Если оливин содержит NiO, то $Mg^{2+}$ может быть замещен $Ni^{2+}$, аналогично замещению $Fe^{2+}$ (при наличии FeO в оливине).
Р. Хмельницкий

6Г33. **Кислотная активация монтмориллонита.** Heyding R. D., Ironside R., Norris A. R., Prysiazniuk R. Y. Acid activation of montmorillonite. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 6, 1003—1016 (англ.).—Описаны опыты по активации монтмориллонита серной к-той «мокрым» (I) и «сухим» (II) методами. Приведены данные по хим. составу исходных и обработанных образцов и изменению их адсорбционной способности. Показано, что при активации ионы металлов, расположенные в октаэдрич. решетке, удаляются непропорционально их первоначальному соотношению. Для I и II скорости удаления изменяются в ряду Fe > Mg > Al. При любых кол-вах $H_2SO_4$ величина удаления ионов и общее изменение решетки больше при II, чем при I. Монтмориллонитовая решетка практически не изменяется после удаления даже 25%

ионов металлов; при дальнейшем уменьшении ионов она разрушается, а после удаления > 50% ионов образец перестает вести себя как монтмориллонит по отношению к парам воды и азоту. Р. Хмельницкий

6Г34. **Заметки о химии глин и сходных материалов.** Chatterjee S. K. Notes on the chemistry of clays & allied materials. «Indian Ceram.», 1960, 6, № 10, 245—248 (англ.).—Обзор работ по разжижению глин и приготовлению литейных шликеров. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 22, 88117. С. Туманов

6Г35. **О механизме депрессии галенита и пирита хромовыми солями.** Плаксин И. Н., Мясникова Г. А. В сб. «Обогащение полезных ископаемых». М., АН СССР, 1960, 71—78.—Проведены флотационные опыты с галенитом (I) Березовского и пиритом (II) Калангуйского месторождений. Для изучения распределения хроматов (III) по поверхности флотационных продуктов применялась методика следовой микроавторадиографии. Показано, что адсорбция III на I и II в достаточной степени определяется ур-нием Фрейндлиха. Извлечение I и II находится в обратной зависимости от адсорбции III на их поверхности. Состоянию депрессии минералов соответствует максим. адсорбция, которая до значения pH 6 увеличивается с увеличением конц-ии в р-ре, а при значении pH > 6 и в области щел. р-ров остается почти постоянной. Установлено, что III адсорбируются на поверхности и по граням I и II неравномерно. Р. Хмельницкий

6Г36. **Кривые дифференциального термического анализа некоторых стандартных глинистых минералов, полученные на переносном аппарате.** Kilpady Sripadrao, Bhusari A. G. Diferential thermal analysis curves for some standard clay minerals, obtained with a portable D. T. A. Unit. «J. Univ. Geol. Soc., Nagpur», 1956—1958, 1, № 4-5, 1—4 (англ.).—Кратко описана методика и приведены кривые для каолинита, монтмориллонита, галлуазита и др. из различных штатов США и Мексики. Применение описанного аппарата позволяет проводить 1 определение за 20—25 мин. Р. Хмельницкий

6Г37. **Стабильность минералов группы эпидота.** Fyfe W. S. Stability of epidote minerals. «Nature (Engl.)», 1960, 187, № 4736, 497 (англ.).—Смесь клиноцоизита и продуктов его высокотемпературного разложения в течение 30—80 дней выдерживалась в капсулах с водой под давл. 2000 *б*; аналогично была обработана смесь эпидота и продуктов его высокотемпературного разложения. На основании рентгеноскопич. и микроскопич. исследования сделан вывод, что в первом случае при 605° образуется клиноцоизит, а при 740° — анортит и гранат. Во втором случае эпидот образуется при 505 и 630°, в то время как при 715° преобладающими продуктами являются анортит, гранат и магнетит. Р. Хмельницкий

6Г38. **Проблема генетической классификации гранитоидов.** Смуликовский Казимир. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 62—67. Дискус., 154—162

6Г39. **О радиоактивном равновесии в гранитах Центрального Тянь-Шаня.** Старик И. Е., Атрашенок Л. Я., Крылов А. Я. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 1, 195—198.—Для изучения радиоактивного равновесия в гранитоидах Центрального Тянь-Шаня применялся люминесцентный метод определения урана (содержание U $\sim n \cdot 10^{-3}$%). Интенсивность люминесценции урансодержащих перлов измерялась на фотометре. Выделение U из образцов осуществлялось методом экстракции диэтиловым эфиром. Полнота выделения U контролировалась с помощью $U^{233}$. Ra определялся по известной методике переведения породы в р-р и содержания Ra и ThX в виде сульфата с Ba. Приведены результаты определения U люминесцентным и радиохим. методами в 22 образцах гранитов и 10 образцах акцессорных минералов. Этими исследованиями установлено, что в гранитах Центрального Тянь-Шаня, не измененных постмагматич. процессами, радиоактивное равновесие в ряду U — Ra существенно не нарушено. В некоторых разновидностях пород оно сдвинуто на 10%, что находится в пределах точности определения метода. И. Липова

6Г40. **Взаимоотношения гранитоидов Каркаралинской интрузии в Центральном Казахстане.** Аникеева Н. Ф. «Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии». АН СССР, 1960, вып. 27, 148—159.—В Каркаралинской гранитоидной интрузии выделяется три комплекса пород. Наиболее ранними являются гранодиориты, кварцевые диориты и диориты; позже внедрялись порфировидные биотитовые граниты и их дайковые производные — граносиенит-порфиры и кварцевые сиенит-порфиры; самыми молодыми считаются аляскитовые граниты. Последние обогащены $SiO_2$ и содержат незначительные кол-ва щелочей и Fe. Приведены результаты хим. анализов. Г. Белоусов

6Г41. **Интрузия рудных перовскитовых пироксенитов в Восточном Саяне.** Конев А. А. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 4, 935—938.—Пироксенитовый массив обнаружен среди докембрийских гнейсов. Здесь отмечаются породы: рудные пироксениты (90% площади), ийолиты, нефелиновые сиениты и карбонатиты. Первые сложены пироксеном (пижонит-авгит), титаномагнетитом, перовскитом, апатитом, роговой обманкой, биотитом и сфеном. Содержание перовскита достигает 6,5 об.%. Приводятся хим. анализы рудного перовскитового пироксенита, и йолита и трехитоидного нефелинового сиенита. Интрузия относится к типу щел.-ультраосновных комплексов, известных на севере Сибирской платформы и на Кольском п-ове. Г. Белоусов

6Г42. **Гранитный интрузив Аиртау (Центральный Казахстан).** Бураков М. И. «Уч. зап. ЛГУ», 1960, № 291, 122—150.—Массив сложен гранитами аляскитового типа однообразного минералогич. состава. По химизму они сходны с типичными пермскими гранитами Казахстана. Спектральный анализ устанавливает в них повышенное содержание W, Sn, Mo, Zr, Nb, Ba, Be, Sr. Г. Белоусов

6Г43. **Кимберлиты северной части Сибирской платформы (бассейн р. Оленек) и вопросы их генезиса.** Рабкин М. И. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 420—423. Дискус., 424—427

6Г44. **Присутствие трахитов в лавах, ассоциирующих с красными слоями пермо-триаса в Восточном Марокко и в верхнем течении р. Уэд-Мулуя.** Jouravsky G. Présence de trachytes dans les laves associées aux couches rouges du Permo-Trias dans le Maroc oriental et la Haute Moulouya. «Notes et mém. Serv. géol. Maroc», 1959, № 144, 51—54 (франц.).—Описаны условия залегания, петрография и химизм трех массивов. Поверхностные изменения этих пород выразились в избирательном замещении первичных минералов кальцитом, доломитом, монтмориллонитом, серицитом, селадонитом, кварцем (редко) и в одном случае — манганитом. Состав соответствует трахиту с повышенным содержанием K, что, по мнению автора, может сделать эксплуатацию пород экономически выгодной. Р. Шерешевская

6Г45. **Закономерности распределения акцессорных минералов в гранитоидах различных металлогенических зон.** Рабинович А. В. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 361—363. Дискус., 364—388

6Г46. **Вариации состава щелочных полевых шпатов в некоторых интрузивных породах около Глоба-Майами, Аризона.** Kuellmer Frederick J. Compositional variation of alkali feldspars in some intrusive rocks near Globe-Miami, Arizona. «Econ. Geol.», 1960, 55, № 3, 557—562 (англ.).—Изучен мол. состав 32 образцов полевых шпатов из кварцевых монцонитов. Отмечен-

ные вариации связаны с генетич. особенностями пород (магматич. кристаллизация и рудные изменения).

Г. Воробьев

6Г47. **О связи оловорудных, олово-полиметаллических и полиметаллических месторождений с магматизмом.** Радкевич Е. А. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 307—311. Дискус., 364—388

6Г48. **Вопросы связи оруденения с гранитами.** Судовиков Н. Г. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 195—204. Дискус., 364—388

6Г49. **К вопросу о взаимоотношении эндогенного оруденения с эффузивными формациями.** Фаворская М. А. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 221—229. Дискус., 364—388

6Г50. **О связи оруденения с интрузивными породами (на примере Приханкайского района).** Руб М. Г., Готман Я. Д. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 322—328. Дискус., 364—388

6Г51. **О роли эффузивного вулканизма в образовании месторождений полезных ископаемых (на примере Грузии).** Дзоценидзе Г. С. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 229—238. Дискус., 364—388

6Г52. **Связь эндогенной минерализации с магматизмом (на примере некоторых месторождений Северо-Востока).** Грачева О. С. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 315—317. Дискус., 364—388

6Г53. **Генетическая связь оруденения с магматизмом (на примере Малого Кавказа).** Магакьян И. Г., Мкртчян С. С. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 238—248. Дискус., 364—388

6Г54. **Особенности магматизма и металлогении Центрального Таджикистана.** Баратов Р. Б. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 272—284. Дискус., 364—388

6Г55. **Магматизм и металлогения Азербайджана.** Абдуллаев Р. Н., Азизбеков Ш. А., Кашкай М. А., Мустафабейли М. А., Шихалибейли Э. Ш. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 291—302. Дискус., 364—388

6Г56. **Магматизм и металлогения Урала.** Сергиевский В. М. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 672—679. Дискус., 724—732

6Г57. **Магматизм и металлогения Рудного Алтая и Калбы.** Иванкин П. Ф. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 343—349. Дискус., 364—388

6Г58. **Закономерность проявления магматических и рудных формаций в различных стадиях магматических циклов Кавказа.** Твалчрелидзе Г. А. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 303—307. Дискус., 364—388

6Г59. **Некоторые петрогенетические особенности золотоносных магматических формаций и типы связанных с ними золоторудных месторождений СССР.** Бородаевская М. Б. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 211—220. Дискус., 364—388

6Г60. **О пермском субсеквентном магматизме и связанном с ним образовании месторождений цветных металлов в Германской Демократической Республике.** Кауч Э. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 248—251. Дискус., 364—388

6Г61. **О генетической связи молибденового месторождения Шалгия с гранитами массива Мунглу.** Ежов А. И. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 337—340. Дискус., 364—388

6Г62. **Связь нерудных ископаемых с магматизмом и ее значение для теории и практики.** Петров В. П. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 204—211. Дискус., 364—388

6Г63. **О генетической связи оловянного оруденения с вулканическими породами (на примере месторождений Малого Хингана).** Калик А. М. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. искапемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 328—332. Дискус., 364—388

6Г64. **Типы ассоциации контактовых месторождений магнетита с интрузивными комплексами в Средней Азии.** Баталов А. Б. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 285—287. Дискус., 364—383

6Г65. **Магматизм и связанные с ним металлогенические процессы Средней Азии.** Абдуллаев Х. М. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 11—20. Дискус., 154—162

6Г66. **О некоторых различиях в формах связи касситерито-сульфидных месторождений с интрузиями (на примере Приморья).** Материков М. П. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 311—314. Дискус., 364—388

6Г67. **О гранитоидных интрузиях Урала, сопровождающихся контактово-метасоматическим оруденением.** Овчинников Л. Н., Знаменский Н. Д. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 340—343. Дискус., 364—388

6Г68. **Некоторые особенности гранитных пегматитов Средней Азии.** Бабаев К. Л. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 701—706. Дискус., 724—732

6Г69. **Псевдоморфозы серицита по топазу из пегматитовых жил в Режевском районе на Урале.** Ярош П. Я., Соколов Ю. А. «Тр. Горно-геол. ин-та. Уральский фил. АН СССР», 1960, вып. 35, 309—311.—В полевом шпате пегматоидной зоны встречаются округлые или неправильной формы выделения топаза, замещенного наполовину или целиком серицитом, достигающие 5—7 *см* в поперечнике. Макроскопически резкая граница серицита и топаза под микроскопом обнаруживает частые и тонкие ответвления первого во второй. Чешуйки серицита иногда ориентированы перпендикулярно границе. Хим. состав топаза (в %): $SiO_2$ 31,44, $Fe_2O_3$ 0,13, $Al_2O_3$ 61,47, CaO 0,10, MgO 0,27, $H_2O$ 0,12, F 15,04, Cl 0,01, п. п. п. 0,54; состав серицита: $SiO_2$ 44,04, $Fe_2O_3$ 2,58, $Al_2O_3$ 35,44, CaO 0,58, MgO 0,16, $K_2O$ 11,38, $Na_2O$ 1,86, F 0,38, п. п. п. 4,00.

А. Попов

6Г70. **Процессы альбитизации в пегматитах Шроша (Дзирульский кристаллический массив).** Одикадзе Г. Л. «Сообщ. АН ГрузССР», 1960, 24, № 4, 435—442.— В пегматитовых жилах выделены 3 генерации альбита: 1) крупнозернистая, 2) пластинчатая и 3) тонкозернистая сахаровидная. Первые две генерации локализуются в пределах высоких горизонтов пегматитовых жил. Очевидно, в начале Na-метасоматоза закончилось выпадение основной массы редкометальных минералов. В дальнейшем, к началу второй стадии, в альбитизирующих р-рах оказывалось недостаточно редких элементов (РЭ) для образования собственных минералов. Состав этих р-ров благоприятствовал корродированию ранее выделившихся минералов и рассеиванию РЭ. Альбит III генерации пересекает все ранние парагенетич. комплексы и интенсивно корродирует все минералы пегматитов. Этот альбит наблюдается во всех горизонтах пегматитового тела и наиболее широко развит в жилах, удаленных от контакта габбро-диоритов с розовыми гранитами. Редкометальное оруденение отсутствует. Вероятно, альбитизирующие р-ры этой стадии, гидротермальные и низкотемпературные по своей природе, поступали в трещины и полости пегма-

титов после окончательного их формирования и завершения автометасоматич. стадий щел. метасоматоза. Обедненность этих р-ров РЭ объясняется тем, что пегматитовый расплав-раствор был обогащен летучими, являющимися хорошими экстракторами РЭ. Покидая магматич. очаг, этот раствор-расплав увлекал и всю массу РЭ, выделившуюся затем в начальную стадию Na-метасоматоза. Приведены результаты полного хим. анализа всех трех генераций альбита и определений BeO и $Li_2O$ в гранитоидах Шроша (кварцевом диорите, гранодиорите, порфировидном граните и аляските). Аляскитовые граниты отличаются наименьшим содержанием РЭ. Т. Козинцева

6Г71. **Гранат из пегматитов Колмозера [Кольский п-ов].** Соболев Н. В. «Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те», 1959, № 13, 380—383 (рез. англ.).—Исследовался гранат из пегматитов, залегающих в древних кристаллич. сланцах. Максим. его кол-во приурочено к альбитизированным участкам пегматитов. Гранат представлен неправильными по форме выделениями, реже кристаллами красно-бурого цвета двух генераций. Размеры элементарной ячейки, рассчитанные по дебаеграммам, одинаковы для обеих генераций. Приведены результаты хим. анализа граната первой генерации, рассчитана кристаллохим. ф-ла. Гранат относится к альмандин-спессартиновому ряду. Содержание главных компонентов (в %): спессартин 63,0, альмандин 34,1, пироп 1,9, гроссуляр 1,0. Гранат из вмещающих амфиболитов является альмандином со значительным содержанием пиропового и гроссулярового компонентов. И. Липова

6Г72. **О скарноподобных образованиях в Зыряновском рудном поле на Алтае.** Ван Лянь-гуй. «Геол. рудн. месторожд.», 1960, № 4, 114—116.—На небольшом удалении от гранитного интрузива в ороговикованных туфах около кварцевых жил обнаружены скарноподобные образования, состоящие преимущественно из граната. По данным приближенного колич. спектрального анализа этот гранат, кроме Ca, Fe, Al и Si, содержит Mn, Mg, Ti, Pb, Zn, Y, S, Ba, Cu, Ag. По-видимому, по составу он близок к андрадиту. Т. Козинцева

6Г73. **О минералах-индикаторах бороносности скарнов.** Барсуков В. Л. «Геохимия», 1960, № 5, 399—404 (рез. англ.).—В связи с поисками скарновых минералов, концентрирующих B из рудообразующих р-ров послемагматич. стадии скарнообразования, рассмотрена возможность изоморфизма B в некоторых силикатах с учетом характера связи элементов (B, Al, Si). В цепочных и некоторых ленточных и каркасных силикатах изоморфизм B с Al возникает благодаря их одинаковому валентному состоянию и может быть нарушен под действием легкоионизируемых катионов. Благодаря различию валентных состояний в слоистых силикатах изоморфизм B и Al отсутствует. В ортосиликатах, кристаллизующихся в слабощел. гидротермальных р-рах, в результате образования тетраэдра $[BO_3OH]^{4-}$ с полноковалентными связями наблюдается замещение кремнекислородных тетраэдров. Некоторые минералы скарнов содержат B в среднем (в %): диопсиды 0,027, гиперстены 0,015, роговые обманки 0,020, гранаты 0,040; эти данные в сочетании с геологич. и минералого-геохим. анализами условий формирования данного скарнового поля служат указанием на наличие повышенных конц-ий боратов или боросиликатов и могут свидетельствовать о наличии B-оруденения. Т. Козинцева

6Г74. **Метасоматическая гранитизация и ее зональность (Северная Моравия, Чехословакия).** Míšař Zdeněk. Metasomatic granitization and its zonality in the Keprník dome in the hrubý jeseník mts. (Northern Moravia, Czechoslovakia). «Rozpr. ČSAV», 1960, MPV 70, № 9, 54 s., 10 pl. (англ.; рез. чешск.).—Процессы гранитизации захватывают гнейсы, слюдистые сланцы и зеленые сланцы. Зона первичных пород сменяется зоной диффузной метасоматич. гранитизации, далее располагается зона начальной гомогенизации, затем — зона промежуточной и, наконец, окончательной гомогенизации. Во всех зонах важнейшими новообразующимися минералами являются микроклин и альбит. Данные анализов 5 образцов показывают, что гранитизация происходила с изменением хим. состава исходных пород. Во всех зонах увеличение кол-ва $K_2O$ сопровождается уменьшением $Na_2O$ — CaO и наоборот. Установлено, что Na-метасоматоз предшествовал K-метасоматозу. Линия мигматитового фронта (и соответственно, граница между гранито-гнейсами и парасланцами) определялась не только конц-ией гранитизирующих р-ров, но и температурным градиентом. Т. Козинцева

6Г75. **Магнезиальный метасоматоз в контактовых железорудных месторождениях Западной Сибири.** Корель В. Г., Русанов М. Г. «Геология и геофизика», 1960, № 7, 91—104 (рез. англ.).—Рассмотрены общие геологич. черты месторождений, содержащих высокий процент MgO, и наиболее распространенные Mg-содержащие минералы и породы (доломит, флогопит, серпентин, людвигит). Отмечается серпентин двух типов: 1) замещающий доломиты и доломитизированные известняки по схеме с привносом $SiO_2$ и $H_2O$: $3CaMg[CO_3]_2 + 2SiO_2 + H_2O \rightarrow Mg_3[Si_2O_5]\cdot[OH]_4 + 3CaCO_3 + 3CO_2$; 2) образующийся при разложении диопсида и форстерита скарнов и гибридных ультраосновных пород контактовых зон гранитных интрузий. Разложение диопсида предполагается по схеме: $6CaMg[Si_2O_6] + 6CO_2 + 4H_2O \rightarrow Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8 + 6CaCO_3 + 8SiO_2$. Автор считает, что Mg и Fe привносились «сквозьмагматическими растворами», вызывающими гранитизацию основных пород. Эти р-ры, промывая контаминированные контактовые зоны гранитных интрузий, растворяли Mg и Fe и вместе с другими элементами «основного фронта» выносили их в верхние слои земной коры. Mg, обладая большей подвижностью, опережал Fe, вызывая доломитизацию карбонатных пород, и лишь затем происходило замещение пород скарнами и рудой. В связи с увеличением спроса на Mg обращается внимание на использование серпентина и других магнезиальных силикатов железорудных месторождений как полезного сырья. Т. Козинцева

6Г76. **Цопский метасоматический серпентин.** Макашвили Р. И. Сообщ. АН ГрузССР, 1960, 24, № 4, 423—428.—Изученный участок (Марнеульский р-н) представлен пластовой жилой роговообманкового порфирита, залегающей в толще сеноманских известняков. Последние доломитизированы, и местами доломит переходит в офио-кальцит. Между пластами офио-кальцита и в трещинах встречаются серпентиновые, кальцит-серпентиновые, серпентин-гранат-магнетитовые, кальцитовые и хризотил-асбестовые жилы. По контакту роговообманкового порфирита располагается полоса альбита. Приводятся микроскопич. описание и данные хим. анализа пород. Характеристика пород дает основание считать Цопский серпентин гидротермально-метасоматич. образованием на основе сеноманских известняков. Возможно, что источником Mg и Fe являлись ферро-магнезиальные минералы порфиритовой породы, которые разлагались гидротермальными р-рами. Альбитовая жила появилась в результате действия кислых р-ров. Т. Козинцева

6Г77. **О калишпатизации вулканогенных пород, вмещающих Теченское скарновое месторождение.** Дунаев В. А. «Тр. Горно-геол. ин-та. Уральский фил. АН СССР», 1960, вып. 35, 317—323.—Калишпатизации подверглись все породы, вмещающие скарново-рудные залежи, за исключением таких осадочных, как известняки и глинистые сланцы. Особенно отчетливо этот процесс проявился в плагиоклазовых порфиритах андезитового состава. Он охватил вкрапленники плаги-

оклазов, базис породы и особенно мелкие зоны сжатия и трещины в непосредственной близости к скарнам. По оптич. данным К-полевой шпат относится к водяно-прозрачной разновидности ортоклаза — адуляру. Хим. анализы устанавливают высокое содержание $K_2O$ (7,13—9,48%) и пониженное (по сравнению с другими породами) Mg, Fe и иногда Ca. А. Попов

**6Г78. Классификация железистых кварцитов КМА и химический метод их корреляции.** Плаксенко Н. А. В сб. «Материалы по геол. и полезн. ископаемым центр. р-нов Европ. части СССР». Вып. 2. Калуга, 1959, 140—160.—Даны номограммы, позволяющие по хим. анализу определить: 1) относительное содержание рудных минералов (магнетита и гематита) в данной пробе, горизонте, блоке рудного тела и по месторождению в целом; 2) производить классификацию кварцитов.
В. Налимов

**6Г79. Гранитизация железистых кварцитов из восточной контактной зоны Уфалейского гранитного массива.** Вертушков Г. Н. В сб. «Магматизм и связь с ним полезн. ископаемых». М., Госгеолтехиздат, 1960, 562—564. Дискус., 587—599

**6Г80. Богатый железом мусковит из горы Грандфатер, Северная Каролина.** Foster Margaret D., Bryant Bruce, Hathaway John. Iron-rich muscovitic mica from the Grandfather Mountain area, North Carolina, «Amer. Mineralogist», 1960, 45, № 7-8, 839—851 (англ.). — В метаморфич. аркозах и аркозовых кварцитах, слагающих этот район, обнаружена зеленая слюда типа мусковита. Приведены результаты его рентгенометрич., оптич. и хим. изучения. Хим. состав (в %): $SiO_2$ 47,28, $TiO_2$ 0,30, $Al_2O_3$ 24,46, $Fe_2O_3$ 8,02, FeO 2,52, MgO 1,86, MnO 0,08, CaO 0,14, $Na_2O$ 0,11, $K_2O$ 10,6, $H_2O$ 4,00, F 0,14, сумма (— O = F) 99,45. После вычета компонентов примесей получена ф-ла $[(Al_{1,27}Fe^{3+}_{0,42}Fe^{2+}_{0,15}Mg_{0,19})(Si_{3,27}Al_{0,73})O_{10}(OH)_2](K_{0,94}\cdot Na_{0,02})_{0,96}$. По своему хим. составу минерал отвечает промежуточному члену ряда мусковит — фенгит, в котором $R^{2+}$ целиком представлен $Fe^{2+}$ и Mg. Одновременное присутствие в минерале $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$ придает ему зеленую окраску. Г. Волков

**6Г81. Парагонит из кварцево-серицитовых сланцев Красноуральских месторождений.** Курицина Г. А. «Тр. Горно-геол. ин-та. Уральский фил. АН СССР», 1960, вып. 35, 129—132.—Парагонит обнаружен в кварцево-серицитовых и серицитовых сланцах, вмещающих медноколчеданное оруденение в Красноуральском р-не (месторождения Заводское, Красногвардейское и Чернушинское). Проведено оптич., термич., рентгенометрич. и хим. изучение этого минерала. Хим. состав (в %): $SiO_2$ 47,20, $TiO_2$ 1,04, $Al_2O_3$ 37,86, FeO 0,36, MgO 0,25, CaO 0,23, $Na_2O$ 4,42, $K_2O$ 1,84, $H_2O$ 7,40, сумма 100,60. Упрощенная кристаллохим. ф-ла: $[OH]_3Na_{0,6}K_{0,1}Al_{2,1}[Al_{0,9}Si_{3,1}]O_{10}\cdot 2,8H_2O$. А. Попов

**6Г82. Микроэлементы в кианите, силлиманите и андалузите.** Pearson G. R., Shaw D. M. Trace elements in kyanite, sillimanite and andalusite. «Amer. Mineralogist», 1960, 45, № 7-8, 808—817 (англ.).— С помощью описанного авторами спектрографич. метода исследованы 12 образцов кианита (I), 3 силлиманита (II) и 7 андалузита (III) из различных частей света (приведены также данные хим. анализов по одному образцу каждого вида). Пределы содержаний (в %): B до $1,7\cdot 10^{-2}$, Be до $2,5\cdot 10^{-3}$, Ga $1,2\cdot 10^{-3}$—$2,1\cdot 10^{-2}$, Cr $9\cdot 10^{-4}$—$1,9\cdot 10^{-2}$, Mg следы — $1,9\cdot 10^{-1}$, Ti $3,3\cdot 10^{-3}$—$3,2\cdot 10^{-1}$, Li до $5,8\cdot 10^{-2}$, Cu $1\cdot 10^{-5}$—$1,3\cdot 10^{-3}$; V $5\cdot 10^{-4}$—$1,5\cdot 10^{-2}$, Zr следы — $2,8\cdot 10^{-2}$, Mn $4\cdot 10^{-4}$—$4,9\cdot 10^{-3}$, Sr до $1,3\cdot 10^{-2}$, Ba до $5,8\cdot 10^{-3}$. Показано, что III содержит относительно меньше Cr, тогда как B, Be и Ba иногда концентрируются в II. В ряде образцов содержание Li и B слишком велико для минералов, образованных в пневматолитовых или грейзеновых условиях; возможно, что эти элементы были поставлены из вмещающих осадочных пород. Р. Х.

**6Г83. Совещание по проблеме «Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма», 14—15 марта 1960 г.** Набоко С. И. «Геол. рудн. месторожд.», 1960, № 4, 123—126.—Рассмотрены общие вопросы магматогенных процессов, особенности послемагматич. процессов в вулканич. комплексах в зависимости от глубинности, характеристика гидротерм, генетически связанных с различными источниками. Вопросы современной гидротермальной деятельности (гидротермальный метаморфизм, гидрогеологич. условия, состав вулканич. эксгаляций и их изменение, современное минералообразование) освещены на примерах Камчатки и др. А. Попов

**6Г84. Микроэлементы в сфалерите из ксенотермальных отложений.** Muta Kunihiko. «Гансэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists», 1960, 44, № 1, 34—43 (японск.).—Изучено влияние специфич. условий образования ксенотермальных отложений (сравнительно высокая т-ра образования — 300—500° при неглубоком залегании) на распределение микроэлементов в сфалерите (I). Образцы руды взяты из 120 действующих и закрытых рудников Японии в восьми геологич. районах. Из всех известных в I микроэлементов более чем в 20% проб обнаружены Ag, As, Bi, Cu, Cd, Fe, Mn, Co, Ga, Ge, In, Si, Mg, Al, Ca; менее чем в 20% или в незначительном числе проб — Hg, Au, Mo, (Te), Cr, W, Ni, P, Ba, Ce, Pt, Pd, Li, Rb, Y, Th, Zr, Sr и др. По сравнению с другими, нексенотермальными I отмечается значительно бóльшее число проб с Sn, Bi, частое нахождение Co, As, In, Mn; между тем Ge, Ga, Te, Sb обнаруживаются гораздо реже, чем в низкотемпературных рудах. Содержание часто встречающихся элементов: Ag — содержание невелико (так же как и в обычных I), в 70% случаев $< 0,005\%$; Bi обнаружен в 33 рудниках из 120, максим. содержание на руднике Окума 0,31%, но в 73% случаев $n\cdot 10^{-3}\%$ — значительно меньше, чем в ассоциирующем галените ($n\cdot 10^{-2}\%$ и нередко $n\cdot 10^{-1}\%$); Cd — около 62% проб содержит 0,1—0,49% Cd и 28% проб — 0,5% Cd; бóльшая часть проб содержит 10% Fe, иногда его кол-во достигает 15%; содержание Ga и Ge иногда достигает $n\cdot 10^{-2}\%$, но обычно $< n\cdot 10^{-3}\%$; Mn $\sim 80\%$ проб содержат $> 0,1\%$ — значительно выше, чем в эпитермальных месторождениях; Sb содержат 54% проб, из них 60% проб $n\cdot 10^{-2}\%$ — выше чем в месторождениях иного типа; Sn содержат 92% проб, в том числе 45% проб $> 0,01\%$, 24% — $n\cdot 10^{-3}\%$. Частое нахождение Sn в ксенотермальных породах и его высокое содержание являются отличительной чертой этих пород. Отмеченное сочетание микроэлементов близко к высокотемпературным отложениям, но кол-во Ge и Ga иногда достигает довольно большой величины. Таким образом, главной особенностью I из ксенотермальных пород является сочетание признаков высокотемпературных и низкотемпературных пород. Ксенотермальные I, сопровождающие глубинные породы, обычно имеют меньшее содержание Ga, Ge и бóльшее In, (Sn), Co, Fe, Mn, чем те, которые сопровождают вулканич. породы.
Л. Левин

**6Г85. Особенности формирования свинцово-цинковых руд в туфо-карбонатных отложениях (на примере отложений верхнего девона — нижнего карбона Центрального Казахстана).** Островская Г. А. В сб. «Прикл. геол. Вопр. металлогении». М., Госгеолтехиздат, 1960, 110—119 (рез. англ.).—Разновозрастные типы руд связаны с различными фациями, что определяется особенностями геологич. развития района и наличием нескольких рудных источников. Основным рудным минералом I типа оруденения является галенит, ассоциирующий с пиритом, сфалеритом, иногда халькопиритом. В зоне окисления встречаются церуссит и

англезит. Предполагается, что источником металлов являлись размываемые на суше породы, содержавшие рудные элементы в кол-вах выше кларковых. Для оруденений II типа характерны: связь с Fe-Mn-месторождениями; содержание в рудах (выше кларков) Ag, Mo, Sb и иногда As, Cd; отсутствие этого комплекса элементов в размываемых на суше породах и др. Основной рудный минерал — галенит, сопутствующие — сфалерит, пирит, иногда арсенопирит. Халькопирит почти не встречается. Вероятно, источником рудных элементов служили гидротермы. Однако распределение этих элементов подчинено закопам осадочной седиментации, т. е. предполагается подводное просачивание гидротермальных р-ров вдоль зон разломов с выносом металлов в морской бассейн. Т. Козинцева

6Г86. **Оловянное месторождение в Герчин (Йизерские горы, Нижняя Силезия) и попытка установления его генезиса.** Jaskólski Stanislaw, Mochnacka Ksenia. Złoże cyny w Gierczynie w Górach Izerskich na Dolnym Śląsku i próba wyjaśnienia jego genezy. «Arch. mineralog.», 1958 (1959), **22, № 1,** 17—106 (польск.; рез. англ.).—В связи с геологич. описанием произведено микроскопич. исследование руд. Установлено, что Sn-сульфидная минерализация не зависит от типа вмещающих пород и генетически не связана с кристаллич. серией. Однако зоны с большим содержанием граната создают необходимые условия для циркуляции р-ров. Обнаружена тесная генетич. взаимосвязь между Sn-минерализацией и хлоритами, являющимися продуктами гидротермальных превращений. В процессе образования месторождения различаются два типа хлоритизации: 1) хлоритизация с серитизацией, которая охватывает большую область слюдяного сланца (процесс не очень интенсивный); 2) хлоритизация гидротермального типа (несмотря на то, что этот процесс протекал лишь в немногих сериях пород, он является более интенсивным, чем предыдущий). Перекристаллизация рудного в-ва, вызванная метаморфизмом, изменила исходное состояние минералов после кристаллизации. Ряд факторов указывает на то, что т-ра кристаллизации сульфидных руд была 350—400°. Весь комплекс пород подвергся сильному воздействию каледонского диастрофизма, однако рудная минерализация произошла гораздо позже и является следствием гидротермальных излияний.

Р. Хмельницкий

6Г87. **Англезитсодержащие первичные руды из свинцово-цинкового месторождения Маджарово (Северо-Восточные Родопы, Болгария).** Атанасов А. П., Бресковска В. В. «Геол. рудн. месторожд.», 1960, № 4, 110—113.—Описан англезит гипогенного происхождения в виде двух разностей: мелкозернистой и хорошо оформленной в кристаллы. Проведено полуколич. спектральное гониометрич. и рентгенографич. изучение. Генезис англезита связывается с увеличением конц-ии свободного $O_2$ во вмещающих породах по мере приближения к земной поверхности, что отразилось на вертикальной зональности месторождения: верхние части жил сложены галенитом, баритом, англезитом и в меньшей степени другими минералами, а в глубине наблюдается более обычный парагенезис — кварц, галенит, сфалерит, халькопирит и др.

А. Попов

6Г88. **Метаколлоидные колчеданные руды Красногвардейского месторождения (Средний Урал).** Горох А. В. «Тр. Горно-геол. ин-та. Уральский фил. АН СССР», 1959, вып. 42, 67—82.—Проведено детальное микроскопич. исследование структуры колломорфных руд месторождения. Руды образованы пиритом (I), мельниковитом, мельниковит-I, кварцем. Структура I свидетельствует об образовании его из метаколл. разности дисульфида Fe при его рекристаллизации. Зерна I в массивных колчеданных рудах образовались путем обособления в-ва в процессе собирательной кристаллизации, сопровождавшейся синерезисом. Зональность возникла благодаря перераспределению в-ва внутри обособившихся зерен. Установлено, что в процессе становления рудного в-ва мельниковит (сажистая разность дисульфида Fe) преобразуется в более плотную зернистую разность — мельниковит-I, а последняя — в I. И. Липова

6Г89. **Использование химического состава для установления масштабов урановых месторождений песчаникового типа в формации Моррисон, плато Колорадо.** Miesch A. T., Shoemaker E. M., Newman W. L., Finch W. I. Chemical composition as a guide to the size of sandstone-type uranium deposits in the Morrison formation on the Colorado Plateau. «Geol. Surv. Bull.», 1960, № 1112-B, pp. I—IV, 17—61, ill. (англ.).—С помощью полуколич. спектрографич. анализа определено содержание U, Y, Na, Fe, Zr, Mn, Ca, Ni в образцах из 75 U-месторождений. Предложено 3 метода приближенного определения размера месторождения: первые два основаны на корреляции данных по содержанию вышеуказанных элементов; в третьем используются только данные по определению U и Y.

Р. Хмельницкий

6Г90. **Деклуазито-моттрамитовая серия ванадатов из рудника Минаж-ду-Луека, Ангола.** Millman Anthony P. The descloizite-mottramite series of vanadates from Minas do Lueca, Angola. «Amer. Mineralogist», 1960, 45, № 7-8, 763—773 (англ.).—Месторождение приурочено к известково-терригенной толще докембрия, значительно измененной процессами выветривания. Первичные неизмененные руды не сохранились Обнаружены реликты пирита и сфалерита в кварц-халцедоновых жилах. В зоне окисления широко развиты гидроокислы Fe и Mn. Обнаружены также ванадинит, тарбуттит, фольбортит, а также минералы серии деклуазит — моттрамит. Приведены результаты хим., микрохим., качеств. спектрального и рентгенографич. изучения V-минералов. Источником V были красные сланцы серии Пиока. Возникающие при окислении сульфидов кислые природные р-ры в значительной степени обогащались V, Pb, Zn, Cu, и при нейтр-ции из них высаживались ванадаты Zn и Cu. Этот процесс экспериментально доказан ранее (РЖХим, 1957, № 7, 22683). Г. Волков

**6Г91. О формах проявления ярозита на Карагайлинском полиметаллическом месторождении Центрального Казахстана.** Фурсова М. З. «КазССР Ғылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. геол.», 1960, вып. 1 (38), 111—117. — Установлен и исследован ярозит двух генераций: образующий тонкокристаллич. скопления (I) и хорошо ограненные кристаллы (II). Приводятся микроскопич. описание кристаллов, термограммы и рентгенограммы. Полярографич. анализом в ярозите I определены: 0,55—2,49 % Pb, 0,02—0,06 % Zn, 0.01—0,04 % Cu. В одной пробе (из 5) хим анализом установлено присутствие 0,008 % Se. Спектральным анализом обнаружены (в %): ярозит I — Pb 0,3, Ba 0,3, As 0,05, Ti $\leqslant$ 0,03, Sr 0,001, Ga 0,001 %; ярозит II — Pb $>$ 1,0, Mn $\leqslant$ 0,03, Zn 0,05, Ti 0,001, V $\leqslant$ 0,001, Ag 0,0005, Mo следы, Cu 0,003. Результаты полного хим. анализа показали, что минерал I представляет кали-натроярозит $(Na, K, Pb)(Fe^{3+}, Al)_{3,4} \times \times [SO_4]_{4,7}(OH)_{6,3}$, а II, содержащий в большом кол-ве Pb, — промежуточную разность между ярозитом и плюмбоярозитом $(K, Pb)Fe_{4,1}^{3+}[SO_4]_{4,2}(OH)_{7,1}$. Отмечено, что с уменьшением содержания Na происходит увеличение Pb. Отсутствие в исследуемом ярозите механич. примесей других минералов свидетельствует об изоморфном замещении K ← Pb. Очевидно, ярозит I высаживался из обильных и конц. р-ров в период ранней (сульфатной) стадии развития зоны окисления. Ярозит II отлагался позже лимонита и пироморфита, образующихся в позднюю стадию. Предполагается, что

после завершения развития этой достаточно длительной стадии произошло заболачивание, т. е. была вновь создана восстановительная и кислая среда, и произошло повторное образование ярозита, но из разб. р-ров. Т. Козинцева

6Г92. **О распределении некоторых вторичных минералов в осадочных и остаточных богатых железных рудах Яковлевского месторождения КМА.** Рахманов В. П. В сб. «Материалы по геол. и полезн. ископаемым центр. р-нов Европ. части СССР». Вып. 2. Калуга, 1959, 113—126.—При рассмотрении вторичных гипергенных процессов, которые обусловили появление в Fe-рудах таких минералов, как сидерит, пирит, марказит, хлорит, был произведен пересчет хим. анализов образцов более чем на 300 *м* по вертикали, сопровождавшийся построением диаграмм изменения процента $FeS_2$, $FeCO_3$ и $CaCO_3$. Из надрудной толщи вниз проникали грунтовые воды, обогащенные $CO_2$, CaO и $H_2S$. В зоне остаточных руд из р-ров выпадали $CaCO_3$, $FeCO_3$, $FeS_2$ и пр. Они цементировали руды, выполняли пустоты от выщелачивания $SiO_2$ в Fe-кварцитах. Поэтому наиболее интенсивно сидеритизации подвергались верхние горизонты Fe-руд под переотложенными. Распределение сидерита и пирита зависит от физ.-хим. условий среды; при высоком pH Fe нерастворимо и реагирует с $H_2$, образуя сульфиды; при низком pH Fe становится растворимым, мигрирует и взаимодействует с $CO_2$. При дальнейших процессах окисления и выщелачивания в виде остаточных продуктов образуются окислы и гидроокислы Fe, а также гиббсит; последний, по-видимому,— при разложении Al-содержащих силикатов — пропластков сланцев среди Fe-кварцитов. Н. Берлинг

6Г93. **Пористость, вызываемая доломитизацией,— условие сохранения массы.** Weyl Peter K. Porosity through dolomitization: conservation-of-mass requirements. «J. Sediment. Petrol.», 1960, 30, № 1, 85—90 (англ.).—Подземные воды обычно содержат очень мало суммарной $CO_2$, по сравнению с кол-вом Mg и Ca, и доломитизация протекает путем простого замещения молекул Ca молекулами Mg без привноса $CO_2$ по ф-ле $Mg^{2+} + 2CaCO_3 \rightarrow MgCa(CO_3)_2 + Ca^{2+}$. Первоначально доломитизация известкового ила вызывает сокращение объема и уменьшение пористости. Когда растущие кристаллы доломита достигают состояния устойчивого каркаса, степень уплотнения пород уменьшается в связи с крупными размерами доломитовых кристаллов (по сравнению с величиной илистых частиц). Дальнейшая доломитизация влечет за собой увеличение пористости и заметное возрастание проницаемости. Н. Берлинг

6Г94. **Петрографические характеристики и реологические отношения пермских каменных углей, в основном гондванской формации. III. Гондванские угли Южной Африки.** Hoffmann H., Hoehne K. Petrographische Eigenschaften und rheologisches Verhalten von permischen Steinkohlen, insbesondere der Gondwanaformation. III. Die Gondwanakohlen von Südafrika. «Brennstoff-Chemie», 1960, 41, № 5, 142—150 (нем.).— В продолжение ранее опубликованной работы (сообщение II, РЖХим, 1961, 4Г112) исследовано большое число образцов, в основном из Трансвааля и Наталя. Приведены результаты определения элементарного состава 2 образцов. Р. Хмельницкий

6Г95. **Свойства органического вещества осадочных пород и проблема региональной нефтеносности.** Андреев П. Ф. «Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та», 1959, вып. 134, 132 стр., илл.—Изложены некоторые вопросы теории превращения органич. в-ва (I), причем особое внимание уделено внутренним движущим силам процесса. На примере исследования I Кендерлыкского сланцево-угольного месторождения установлено, что с повышением содержания I в породе степень превращенности его при прочих равных условиях уменьшается. Полученные эксперим. данные подтверждают теоретически выведенную закономерность, по которой развитие поверхности I приводит к интенсификации термодинамически возможных процессов его изменения в сторону обособления C от сопутствовавших ему в живом организме элементов — O, H, S и N. Рассматривая выход и свойства «битумов» (II) в зависимости от степени превращенности I, литологии и др. факторов, автору удалось установить, что часть II подверглась миграционным процессам. Наиболее подвижная, восстановленная часть II покинула ранее материнскую систему, а на месте осталась та часть его, которая в силу повышенного содержания гетероэлементов и полярности оказалась связанной в материнской системе. Установлено, что массивные разности аргиллитов дают II с меньшим содержанием гетероэлементов, чем листоватые разности. Это может служить дополнительным доказательством миграционных процессов, развивающихся там, где имеется большая возможность к этому за счет меньшего пути от материнских пород до проницаемых коллекторов. В работе приводятся выводы, согласно которым концентрированные разности I вряд ли могли дать начало нефтяным залежам. Автор считает, что положительный прогноз нефтеносности не должен связываться именно с этим типом отложений, а большее внимание должно быть обращено на породы с относительно малым содержанием I. Предложено несколько новых методов исследования I осадочных пород, и рассмотрен вопрос о его комплексном изучении. Р. Хмельницкий

6Г96. **Липидолиз и бактериальный синтез нефтей.** Prévot André. Lipidolisis y síntesis bacteriana de los petróleos. «Bol. inform. petrol.», 1959, № 320, 835—841 (исп.).—Первой стадией процесса образования нефти является липидолиз, вызываемый бактериальными липазами и анаэробными бактериями. Далее происходит восстановление жирных к-т до углеводородов; источником водорода служат водоросли или глициды растительного или животного происхождения, подвергающиеся метаболизму под действием бактериальных дегидрогеназ. Высокомолекулярные углеводороды превращаются в углеводороды более низкого мол. веса; вязкость образующихся нефтей снижается вследствие воздействия поверхностной $CO_2$. Т. Леви

6Г97. **О некоторых критериях первичности или вторичности битумов.** Холодов В. Н. «Изв. АН СССР, Сер. геол.», 1960, № 4, 76—88.—Изложены результаты микроскопич. изучения форм нахождения битума в оолитах, доломитах и доломитовых породах Ферганы. Предложена схема образования кристаллов кварца в ядре известковых оолитов. Выделены три этапа формирования доломитов и доломитовых пород в алайских отложениях: 1) раздельное осаждение карбонатов Ca и магнезиальных соединений из вод палеобассейна, 2) кристаллизация хемогенного $CaCO_3$ и, вероятно, образование оолитов в карбонатных илах, 3) замещение фаунистич. остатков и оолитов, сложенных $CaCO_3$, доломитом и образование зональных кристаллов $CaMg(CO_3)_2$, в основном происходящее в водах палеобассейна. По мнению автора, при решении вопроса о первичности или вторичности битума, кроме петрографич. критериев, необходимо принимать во внимание пространственное положение битуминозных участков в геологич. разрезе и на площади. И. Лейфман

6Г98. **Метаморфизация химического состава иловых вод Черного моря.** Шишкина О. В. В сб. «К познанию диагенеза осадков». М., АН СССР, 1959, 29—50.—Исследован солевой состав иловых вод (ИВ) из колонок донных отложений длиной до 10 *м* и более, собранных в 1956 г. Приведены данные по влажности, механич. составу, содержанию органич. C, C карбонатов, $Cl^-$, $Br^-$, $SO_4^{2-}$, $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $NH_4^+$, pH, щелочности. Во всех ИВ всех колонок отмечено пони-

жение с глубиной содержания $Cl^-$, что указывает на постепенное осолонение Черного моря от новоевксинского до настоящего времени и накопление $Br^-$. Процесс восстановления сульфатов наиболее интенсивно протекает в ИВ осадков верхних 3 метров (в результате деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий) и только в самых общих чертах зависит от распределения органич. С. Понижение сульфатов ведет к увеличению карбонатов и гидрокарбонатов, некоторому сдвигу pH в щел. сторону, осаждению $CaCO_3$ и $MgCO_3$ и извлечению Mg из ИВ в процессе образования глинистых минералов. В результате этого образуются в осадках хлоридно-щелочные, бессульфатные ИВ, имеющие по сравнению с морской водой пониженное содержание Ca и Mg, и хлоридно-натрий-кальциевые ИВ, в которых происходит накопление по вертикали Ca и понижение Mg, Na и особенно K вследствие сорбции и обмена. Отмечено накопление $NH_4$ в обоих типах ИВ в результате распада органич. в-ва. pH хлоридно-щелочных, бессульфатных ИВ 8,0—8,6; хлоридно-натрий-кальциевых 7,4—8,0. С. Сачков

**6Г99. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза.** Страхов Н. М. В сб. «К познанию диагенеза осадков». М., АН СССР, 1959, 92—119.—Из многочисленных данных различных авторов установлено, что окислительно-восстановительный и кислотно-щел. режимы в восстановительной зоне осадков не зависят от того, принадлежит ли водоем к нормально аэрируемому типу или к аномальному типу с сероводородным заражением придонной воды; Eh и pH в осадках отражают состав твердой, жидкой и газообразной фаз самих осадков и в особенности кол-во и качество захороненного в них органич. в-ва. Материал для определения форм Fe в черноморских осадках был получен по 4 профилям близ Кавказского побережья с глубин от 21 до 1920 *м*; длина колонок 3—4, иногда 8 *м*. Установлено, что в отложениях глубоководн. сероводородной зоны, кроме сульфидного Fe, присутствуют и др. его формы, в частности легкорастворимое в HCl лепторитово-карбонатное Fe, а иногда и окисное; сульфиды Fe слагают максимум лишь 47% от реакционноспособного Fe, порой же только немногие проценты; Fe, легкорастворимое в HCl, всегда оказывается главенствующим. В осадках осуществляется полная перестройка форм реакционноспособного Fe сравнительно с исходными его формами в речных взвесях. В первые моменты диагенеза, даже при значительном кол-ве органич. в-ва, в осадках существуют различные минералогич. формы Fe: легкорастворимое в HCl, $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$, пиритное, гидротроилитное и гидроокисное Fe. В дальнейшем редукционные процессы приводят к исчезновению $Fe^{3+}$, растворимого в HCl, из осадков с высоким (> 0,5%) содержанием органич. С и увеличению в них сульфидного Fe. Парагенезис железистых минералов возникает не в наддонной воде, зараженной $H_2S$, а в процессе диагенеза осадков. В новоевксинских отложениях процесс редукции Fe достиг наиболее высокой стадии.

С. Сачков

**6Г100. Щелочность и биогенные элементы в грунтовых растворах осадков северо-восточной части Черного моря.** Зайцева Е. Д. В сб. «К познанию диагенеза осадков». М., АН СССР, 1959, 51—71.—Изучалось распределение $NH_4$, P, Si и щелочности в придонных и грунтовых водах осадков Черного (сев.-вост. и центральная часть) и Азовского морей. Приведены данные по гранулометрич. составу, влажности, карбонатности и органич. С осадков. Величина щелочности и содержание биогенных элементов в придонной воде увеличивается с глубиной, значительно превосходя содержание их в поверхностной воде (щелочность в 1,2, Si в 10, P в 24, $NH_4$ в 76 раз). В грунтовых р-рах верхнего слоя наблюдалось увеличение щелочности и $NH_4$ до глубины 200—400 *м* вследствие более интенсивного вымывания биогенных элементов из осадка на меньших глубинах; содержание P в 2 раза ниже содержания его в придонной воде (адсорбция) и с глубиной моря уменьшается; содержание Si с глубиной моря увеличивается. По вертикали осадка щелочность увеличивается в верхнем 1,5—2-метровом слое, понижаясь далее в глубь осадка; $NH_4$ в глубь осадка увеличивается, Si уменьшается; накопления P в толще осадка не происходит. Для Азовского моря содержание биогенных элементов в грунтовых р-рах осадков значительно, но меньше, чем для Черного моря.

С. Сачков

**6Г101. Органическое вещество в жидкой фазе осадков Черного моря.** Старикова Н. Д. В сб. «К познанию диагенеза осадков». М., АН СССР, 1959, 72—91.—Дается колич. оценка органич. в-ва в иловых водах Черного и Азовского морей по содержанию органич. С и органич. N и распределение их по вертикали осадков. Содержание и распределение органич. С в грунтовых р-рах зависит от типа осадков: в жидкой фазе глинистых осадков происходит накопление органич. С по вертикали, в грунтовых р-рах алевритовых отложений, где содержание органич. С в поверхностном слое понижено (7,9—11,8 *мг/л*) по сравнению с глинистыми осадками, оно уменьшается с глубиной. Отмечена связь между степенью восстановления сульфатов и накоплением органич. С. Содержание органич. С в грунтовых р-рах составляет в среднем 0,2% (Черное море) и 0,4% (Азовское море) от кол-ва органич. С, находящегося в осадке. Содержание органич. N в грунтовых р-рах в общем зависит от содержания его в твердой фазе и выше для осадков Азовского, чем для Черного моря; по вертикали накопления его не происходит.

С. Сачков

**6Г102. Химия внешней атмосферы.** Johnson Francis S. Chemistry of the outer atmosphere. «Trans. Amer. Geophys. Union», 1960, **41**, № 2, 244—246 (англ.).—Наличие диффузионного переноса на высотах более 100—120 *км* не позволяет вывести степень диссоциации и относительной конц-ии O и $N_2$ по измерениям $O_2$ и плотности атмосферы. Для суждения о хим. составе внешней атмосферы необходимы непосредственные измерения $O_2$, O, $N_2$ и N. Принято, что $N_2$ весьма слабо диссоциирован во всей области ионосферы. Обнаружение обменных р-ций типа $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$ с высоким выходом N не вносит существенного изменения ввиду наличия р-ций, приводящих к быстрому истощению N. Свободный H, являющийся продуктом диссоциации водяных паров на высоте ~80 *км*, улетучивается со скоростью ~$10^8$ атом на 1 *см*$^2$ в 1 сек. и образует водородную атмосферу, вызывающую водородное свечение ночного неба. Обменная р-ция $O^+ + H \rightleftarrows p + O$ приводит к накоплению тепловых протонов и образованию протонной сферы, простирающейся до значительных высот.

И. Задорожный

**6Г103. Концентрация и изотопный состав $CO_2$ в атмосфере.** Keeling Charles D. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in the atmosphere. «Tellus», 1960, **12**, № 2, 200—203 (англ.).—В течение 1957 г. и в начале 1960 г. проводились непрерывные измерения конц-ии $CO_2$ в атмосфере на трех станциях в Антарктике, на Гавайях и в Калифорнии и единичные измерения в различных местах Тихого океана, в том числе на высоте 5—6 *км* с самолетов. В сев. полушарии наблюдаются систематич. сезонные вариации конц-ии $CO_2$ и отношения в ней изотопов, связанные с вегетационным периодом. Максим. конц-ия $CO_2$ наблюдается весной и в начале лета ($315 \cdot 10^{-4}$%) и минимальная осенью ($310 \cdot 10^{-4}$%). В южн. полушарии сезонные вариации конц-ии $CO_2$ отсутствуют. Обнаружен годовой прирост конц-ии $CO_2$ на Южн. полюсе на $1{,}3 \cdot 10^{-4}$% и в сев. части Тихого океана от 0,5 до $1{,}2 \cdot 10^{-4}$%, который численно равен

**годовому приросту $CO_2$ при полном сжигании топлива и в отсутствие поглощения ее океаном.**

И. Задорожный

6Г104. **Результаты наблюдения радиоактивной пыли в Дунсбурге.** Altvater W. Ergebnisse der Partikelbeobachtungen in Duisburg. «Schriftenr. Bundesministers Atomkernenergie und Wasserwirtsch. Strahlenschutz», 1959, № 12, 25—36. Diskuss., 37—38 (нем.).—Для изучения степени загрязненности и распределения радиоактивной пыли в воздухе был использован метод авторадиографии в сочетании с физ. методами измерения. Радиоактивная пыль из воздуха в течение нескольких дней свободно осаждалась на фильтр, покрытый вазелином. Затем методом контактной печати на рентгеновской пленке получали авторадиографич. снимок распределения осажденных на фольге радиоактивных пылинок. Измерения, выполненные в период 1957—58 гг., показали резкое повышение кол-ва и интенсивности радиоактивной пыли в воздухе через определенное время после проводившихся атомных взрывов.

И. Задорожный

6Г105. **Распространенность радиоактивных частиц в 1957—1958 гг. и ее зависимость от происхождения воздушных масс.** Becker F. Partikelhäufigkeit in den Jahren 1957 und 1958 und ihre Luftkörperabhängigkeit. «Schriftenr. Bundesministers Atomkernenergie und Wasserwirtsch. Strahlenschutz», 1959, № 12, 39—44. Diskuss., 44—46 (нем.).—Обнаружение и изучение «горячих частиц» показало, что во многих случаях они состоят не из одиночных частиц, а из сгустка многих радиоактивных пылинок, разделить которые не удается. Условия и причины возникновения таких сгустков остаются невыясненными. С апреля 1957 г. по январь 1959 г. было зарегистрировано 73 частицы, большая часть из которых, вероятно, представляет такие сгустки. С октября 1958 г. по январь 1959 г., после прекращения взрывов, число регистрируемых частиц не уменьшилось, а их интенсивность даже возросла вдвое. Вероятно, они поступали из стратосферы. Конц-ия радиоактивных частиц распределена равномерно в полярных, тропич. и морских массах воздуха и несколько понижается в континентальном воздухе; она возрастает при наступлении холодного фронта воздуха и уменьшается с наступлением теплого воздуха.

И. Задорожный

6Г106. **Измерение активности горячих частиц из воздушной пыли.** Hauer F., Keck G. Bericht über Messungen der Aktivität der heißen Körnchen im Luftstaub. «Schriftenr. Bundesministers Atomkernenergie und Wasserwirtsch. Strahlenschutz», 1959, № 12, 53—55. Diskuss., 55—56 (нем.).—С апреля 1958 г. в г. Вене проводились измерения радиоактивности воздушной пыли. В течение 10 час. ежесуточно через бумажный фильтр (Ватман 501) профильтровывалось 8—25 *м*$^3$ воздуха. С фильтра снимались авторадиографии при экспозиции 1—2 дня. Затем измерялась полная ($\beta + \gamma$) активность и энергетич. спект ($\beta$-излучение) отдельных частиц. Как правило, на горячих частицах концентрируется практически вся радиоактивность, осажденная на фильтре. В период с 16.I по 16.II 1959 г. было профильтровано 350 *м*$^3$ воздуха и обнаружено 28 горячих частиц с активностью от $10^{-11}$ до $10^{-10}$ *μкюри*, что соответствует $\sim 10^{-15}$ *г* активного в-ва. На 13 *м*$^3$ воздуха в среднем наблюдается одна горячая частица. В согласии с наблюдениями других авторов, число обнаруживаемых горячих частиц сильно возросло, начиная с лета 1958 г. Анализ энергетич. спектра позволяет заключить, что они содержат преимущественно $Nb^{95}$ и $Zr^{95}$ и, возможно, $Sr^{90}$ и $Ce^{141}$.

И. Задорожный

6Г107. **Распределение воздушной активности в пространстве и времени (измерение воздуха и авторадиография) и ее значение для фотопромышленности.** Mergler H. Zur räumlichen und zeitlichen Verteilung der Luftaktivität (Luftmessung und Autoradiographie) und ihre Bedeutung für die Photoindustrie. «Schriftenr. Bundesministers Atomkernenergie und Wasserwirtsch. Strahlenschutz», 1959, № 12, 57—63. Diskuss., 63—65 (нем.).—В целях выяснения степени вредного влияния радиоактивности воздуха для фотопромышленности, проведено изучение распределения радиоактивности воздуха во времени и пространстве. Ежесуточно через фильтр сечением 6,5 *см*$^2$ профильтровывалось 50 *м*$^3$ воздуха, при этом измерялась его уд. активность, а с фильтра снималась авторадиография и сосчитывалось число радиоактивных пылинок. Изменение уд. активности и числа пылинок носило случайный характер, не всегда совпадало и часто имело противоположное направление. Знание только величины уд. активности недостаточно для суждения о степени опасности имеющейся в воздухе радиоактивности. Особенно неравномерное распределение активности наблюдалось осенью 1958 г. 20.XI.1958 г. обнаружена частица с активностью $2{,}6 \cdot 10^{-9}$ *μкюри*, которая при 2-часовой экспозиции создала на пленке видимое почернение размером $> 1$ *мм*. По кривой затухания ее активности определено время взрыва — 25.X.1958 г. Энергетич. спектр этой частицы показал присутствие в ней смеси продуктов расщепления ($Zr^{95}$, $Nb^{95}$, $La^{140}$, $Ce^{141}$). И. З.

6Г108. **Существование радиоактивных частиц и исследование их гамма-спектра.** May R., Schneider H. Nachweis radioaktiver Partikel und Untersuchung ihrer Gamma-Spektren. «Schriftenr. Bundesministers Atomkernenergie und Wasserwirtsch. Strahlenschutz», 1959, № 12, 72—82. Diskuss., 83 (нем.).—В течение 2 лет в Университете в Гиссене (ФРГ) проводилось изучение искусств. радиоактивности в сухом остатке дождевой воды и в атмосферной пыли. Частица, обнаруженная в сухом остатке дождевой воды, имеющая возраст 25—35 дней, прошедших с момента взрыва, по данным $\gamma$-спектра имеет следующий состав в-ва: фотолиния с максимумом 145 *кэв* соответствует $Ce^{141}$ и $Ce^{144}$, 360 *кэв* — $J^{131}$, 520 *кэв* — $Nd^{147}$, $Ba^{140}$, $Ru^{103}$, 770 *кэв* — $Zr^{95}$ и $Nb^{95}$. Другие максимумы не идентифицированы. Активность, обнаруженная в пылинках, осаждаемых из воздуха, показывает два четких максимума, соответствующих 145 и 770 *кэв*. Их относительная высота может меняться. Для этих частиц характерно отсутствие максимума 520 *кэв*. В некоторых случаях частицы, обнаруживаемые в сухом остатке дождевой воды, также не имеют максимума 520 *кэв* или он сильно занижен. Объяснить это можно, предположив, что произошло перемешивание частиц обоих типов.

И. Задорожный

6Г109. **О радиоактивных пылинках ненормального состава.** Schulz H. D., Kolb W. Über radioaktive Staubteilchen abnormer Zusammensetzung. «Schriftenr. Bundesministers Atomkernenergie und Wasserwirtsch. Strahlenschutz», 1959, № 12, 91—98. Diskuss., 98 (нем.).—В декабре 1958 г. на территории Физ.-технич. ин-та (ФРГ) было собрано 17 высокоактивных пылинок, часть из которых исследовалась на $\gamma$-спектрометре. Были обнаружены существенные различия в спектре. В дальнейшем рассматриваются 2 предельных случая. Пылинки Т-1 и Т-3 были обнаружены 1 и 15 декабря, имели активность 2,2 и $1{,}2 \cdot 10^{-10}$ *μкюри* соответственно. В $\gamma$-спектре обеих пылинок преобладает максимум 750 *кэв*, принадлежащий $Zr^{95}$ и $Nb^{95}$. В случае Т-3 ему принадлежит 80% активности. В спектре этой пылинки отсутствует максимум 140 *кэв*, принадлежащий $Ce^{141}$ и $Ce^{144}$, и жесткое $\beta$-излучение, принадлежащее $Sr^{89}$, $Y^{90}$ и $Pr^{144}$. В-во пылинки Т-3 состоит на 80% из изотопа $Zr^{95}$ и находящегося в равновесии с ним $Nb^{95}$, что не соответствует нормальной смеси продуктов расщепления известных материнских элементов. Другие изученные пылинки содержали как нормальную смесь продуктов расщепления, так и более или менее ярко выраженный излишек $Zr^{95}$ и $Nb^{95}$. Воз-

никновение частиц с большим избытком Zr остается не выясненным; возможно, ядерное устройство содержало значительное кол-во металлич. Zr. И. Задорожный

6Г110. **Предварительное сообщение об исследовании сильно радиоактивных частиц из продуктов расщепления.** Sittkus A. Vorläufiger Bericht über einige Untersuchungen stark aktiver Spaltproduktteilchen. «Schriftenr. Bundesministers Atomkernenergie und Wasserwirtsch. Strahlenschutz», 1959, № 12, 99—105. Diskuss., 105 (нем.).—20—21 ноября 1958 г. в Фрайбурге при просасывании 1068 *м*$^3$ воздуха на фильтре было обнаружено 100 слабых и 3 высокорадиоактивных частицы с общей активностью 7,2, 1,34, $1{,}2 \cdot 10^{-9}$ *μкюри* соответственно для каждой из 3 частиц и активностью $6{,}8 \cdot 10^{-9}$ *μкюри* для всего остатка. Возраст частиц по кривой затухания активности составил около 30 дней. Из величины активности и возраста была получена масса каждой частицы около $1{,}8 \cdot 10^{-12}$ *г*, объем $2{,}2 \cdot 10^{-13}$ *см*$^3$, диам. 0,4 μ. В γ-спектре частиц доминирует максимум 750 *кэв* (Zr и Nb) и присутствуют слабые максимумы 150 (Ce) и 100 *кэв*. В γ-спектре остатка присутствует слабый максимум 750 *кэв* и более сильный 480 *кэв* ($Ru^{103}$), который отсутствует в спектре высокоактивных частиц. В спектре высокоактивных частиц максимум 750 *кэв* всегда значительно сильнее, чем в спектре остатка. Вероятно, при образовании отдельных частиц господствуют условия, приводящие к разделению продуктов расщепления. И. З.

6Г111. **Данные исследования радиоактивных частиц.** Herbst W. Befunde und Messungen zum Partikel-Problem. «Schriftenr. Bundesministers Atomkernenergie und Wasserwirtsch. Strahlenschutz», 1959, № 12, 111—126. Diskuss., 126—127 (нем.).—В IV квартале 1958 г. во Фрайбурге и в Графенхаузене (ФРГ) методом авторадиографии проводилось измерение скорости выпадения радиоактивных частиц из атмосферы. На обеих станциях наблюдались резкие колебания выпадения числа частиц в пределах 100—9800 на 1 *м*$^2$ в неделю, которые не коррелировались с метеорологич. условиями. Обсуждается возможность защитного действия зеленых насаждений. В период сильно повышенной радиоактивности на территории, защищенной лесным массивом, кол-во радиоактивных осадков оказалось в 32 раза меньше, чем на открытой местности. Обсуждаются вопросы миграции радиоактивных частиц в организме некоторых подопытных животных. Установлено, что затухание радиоактивности высокоактивных частиц происходит быстрее (как правило в течение 3 месяцев), чем средне- и слабоактивных частиц, которые за это же время почти не затухают.
И. Задорожный

6Г112. **Вопросы распространения радиоактивных примесей в атмосфере.** Reifferscheid H. Probleme der Verfrachtung radioaktiver Beimengungen in der Atmosphäre. «Schriftenr. Bundesministers Atomkernenergie und Wasserwirtsch. Strahlenschutz», 1959, № 12, 131—142. Diskuss., 143 (нем.).—Показана возможность построения траекторий распространения радиоактивных облаков на примере двух атомных взрывов и случая аварии реактора в Виндскале. Так результаты измерений выпадения радиоактивных осадков во время аварии в Виндскале позволили проследить траекторию распространения радиоактивного облака от Ирландии до Варшавы. С целью выяснения зависимости распространения облака от условий погоды и выяснения возможности предсказания заражения местности был проведен анализ метеорологич. условий в Центральной Европе того времени. Показано, что построение изохрон распределения т-ры, давления и воздушных потоков на различных высотах недостаточно для суждения о распространении радиоактивных осадков в случае циклональных условий погоды, при которых давление и направление воздушных потоков подвергаются быстрым изменениям. И. Задорожный

6Г113. **Осадки как носители информации о радиоактивных частицах в атмосфере.** Hinzpeter M. Niederschlagselemente als Informationsträger über radioaktive Teilchen in der Atmosphäre. «Schriftenr. Bundesministers Atomkernenergie und Wasserwirtsch. Strahlenschutz», 1959, № 12, 144—155. Diskuss., 155—158 (нем.).—В целях получения информации об адсорбции радиоактивных аэрозолей осадками, на 10 станциях ФРГ проводились одновременные измерения уд. β-активности в осадках и в надпочвенном воздухе в течение 2 последовательных дней при непрерывном выпадении осадков. Установлено, что при увеличении интенсивности осадков от 0,1 до 10 *мм* в день уд. активность осадков убывает, а уд. активность воздуха остается постоянной; при дальнейшем увеличении интенсивности уд. активность того и другого начинает возрастать, что обусловлено вовлечением в осадки более высоких слоев тропосферы, содержащих бо́льшие кол-ва продуктов расщепления. При продолжающемся выпадении осадков на следующий день и относительном увеличении их в несколько раз уд. активность в случае дождя изменяется мало, а в случае снега резко возрастает. Это обусловлено тем, что в случае снега, в противоположность дождю, значительную роль играет адсорбция радиоактивных аэрозолей при свободном падении снежинок благодаря их малой скорости падения и повышенной поверхности. Среднее распределение активности в осадках ФРГ составило (в $10^{-7}$ *μкюри/см*) 4 и 5 в сев. и средней части ФРГ и возросло до 10 в южн. части (в предальпийской местности), что объясняется наличием мощных вертикальных воздушных потоков, вовлекающих в осадки более высокие слои тропосферы. И. Задорожный

6Г114. **Результаты измерения радиоактивных выпадений в течение года после прекращения ядерных испытаний.** Santholzer Vilém. Výsledky celoročního měření spadu po zastavení nukleárních zkoušek. «Českosl. časop. fys.», 1960, **A10**, № 3, 216—218 (чешск.; рез. русск., англ.).—Установлено, что уровни выпадений снизились за год на 2 порядка и установились к концу 1959 г. на величине порядка 1 *мкюри* в месяц. Интегральная активность за первое полугодие (с момента прекращения испытаний по 30.IV.1959 г.) составляла 121, а за второе полугодие (по 31.X.1959 г.) только 54 *мкюри/км*$^2$. Средняя активность за день в X.1959 г. составляла 0,07, в то время как в XI.1958 г.— 3,4 *мкюри/км*$^2$. Делается вывод, что сравнительно длительная очистка тропосферы от искусств. радиоактивности была, вероятно, обусловлена загрязнением нижних слоев атмосферы. А. Моисеев

6Г115. **Схема относительного распределения в атмосфере Rn, Tn, An и их производных в идеальном случае.** Caini V. Schema di distribuzione in quota nell'atmosfera del Rn, Tn, An e dei loro discendenti in un caso ideale. «Atti Soc. tosc. sci. natur.» 1959 (1960) **A66**, № 2, 387—405 (итал.).—Вопрос об относительном распределении 3 изотопов эманации и их производных путем турбулентной диффузии рассматривается для одновременного и стационарного случая, принимая состав поверхности земли как средний состав земной коры и эманацию в почве как имеющую постоянный коэф. диффузии, одинаковый для 3-изотопов. Найдено, что активности Rn, In, An в атмосфере на уровне почвы находятся в той же пропорции, как их активности внутри земли. Н. Халатова

6Г116. **Содержание урана в грунтовых и поверхностных водах в некоторых районах центральной части плато Прерий (США).** Landis E. R. Uranium content of ground and surface waters in a part of the central Great Plains. «Geol. Surv. Bull.», 1960, № 1087-G, pp. I—IV, 223—258, 1 map (англ.).—С целью выявления повышенных содержаний U в породах определено (методом флуоресценции после обработки $HNO_3$ и этилацетатом) содержание U в 324 пробах вод различ-

ных водоисточников в шт. Канзас, Колорадо, Новая Мексика и Оклахома. Содержание U (в ч. на 1 млрд.) в среднем: в колодцах 9,5, в источниках 11,3, в реках 7,2, в водопроводах 7,1, в водохранилищах 20,9, в озерах 8,8, для всех проб 9,7 с колебаниями в отдельных пробах 1—400. Среднее содержание U для вод территории туффов 6,7, территории песчаников 10,2, сланцев 20,4. М. Яншина

6Г117. **Органические соединения в природных водах.** Koyama Tadashiro. «Кагаку то когё», «Chem. and Chem. Ind.», 1960, **13**, № 4, 391—398 (японск.)— Обзор. Библ. 58 назв.

6Г118. **Гидрохимическая характеристика залива Куршю марес.** Юревичюс Р. В сб. «Куршю марес». Вильнюс, 1960, 69—108 (рез. лит., нем.).—Гидрохимические исследования производились в 1956—1957 гг. Вследствие небольших (до 7 *м*) глубин вся толща воды залива хорошо перемешивается, и вертикальный стратификации почти не наблюдается. Прозрачность воды < 1,6 *м*, pH 8,0—8,9, св. $CO_2$ отсутствует. Содержание $O_2$ 8,5—11,5 *мг/л*; весной и осенью 80,0—98,5, летом в поверхностном слое до 160% насыщения. Окисляемость 8,5—18,0 *мг* О/*л*. Содержание биогенных элементов (в *мг/л*): P—$PO_4^{3-}$ 0,025—0,036; N—$NO_3^-$ 0,01—0,1, Fe 0,35—0,40; в летнее время в поверхностных слоях биогенных элементов меньше, чем в придонных. Вода залива среднеминерализованная (220—300 *мг/л*). Минерализация воды в центральной и южн. частях залива мало изменяется в течение года; индекс по классификации Алекина $C_{II}$. В сев. части залива при нагонных ветрах вода из Балтийского моря поступает через пролив и продвигается далеко на юг. При этом резко повышается минерализация воды (до 7,0—7,5 *г/л*), ее индекс становится $Cl_{III}^{Na+K}$ Наиболее благоприятные условия для возникновения нагонов создаются летом (VII—VIII) и зимой (XII—II), когда уменьшается речной сток в залив. При отсутствии нагонов минерализация воды (245—350 *мг/л*) и соотношения между ионами солевого состава ($C_{II}$) в сев. части не отличаются от таковых в остальной части залива. Из резюме автора

6Г119. **Изменение солености глубинных вод бассейна Белого моря.** Надежин В. М. «Изв. АН СССР. Сер. геогр.» 1960, № 3, 79—84.—Сравнением данным, полученных автором в 1955—1958 гг., с данными К. М. Дерюгина (В сб. «Исследования морей СССР». Л.— М., Гидрометеоиздат, 1928, вып. 7—8), Кандалакшской станции ВНИРО (1933—1940) и Умбской гидрометеорологич. станции (1933—1955) установлено, что в современный период происходит постепенное уменьшение S‰ глубинных вод Белого моря (на 0,02‰ в год), ведущее к полному его опреснению. Это явление вызвано геологич. факторами, уменьшающими водообмен Белого моря с Баренцевым. При сохранении направления этого процесса Белое море может отделиться и превратиться в пресноводн. озеро. С. Сачков

6Г120. **Некоторые задачи гидрохимии морских устьевых областей.** Блинов Л. К. «Тр. Гос. океаногр. ин-та», 1960, вып. 52, 5—26.—Кратко рассмотрены вещественный состав морских и речных вод и физ.-хим. процессы, протекающие в устьевых областях. На первом этапе изучения морских устьевых областей можно ограничиться изучением процессов смешения (вторжение морских вод в реку и распространение речных вод на взморье) при различных гидрометеорологич. и климатич. условиях, суточных и сезонных изменений содержания растворенных газов, сезонных изменений содержания биогенных элементов, изменения содержания и хим. природы взвешенных частиц при смешении морских и речных вод. Указывается на необходимость разработки некоторых особых методов гидрохим. исследований. С. Сачков

6Г121. **Качество поверхностных вод Соединенных Штатов Америки в 1956 г. Части 7—8. Бассейн нижней части р. Миссисипи и бассейны западной части Мексиканского залива. Части 9—14. Бассейн р. Колорадо, бассейны Тихоокеанского склона в Орегоне и бассейн нижней части р. Колумбия.** Love S. K. Quality of surface waters of the United States, 1956. Parts 7—8. Lower Missisipi River basin and Western Gulf of Mexico basins. Parts 9—14. Colorado River basin to Pacific slope basins in Oregon and Lower Columbia River basin. «Geol. Surv. Water-Supply Paper», 1960, № 1452, XII, 469 pp.; № 1453, XIV, 447 pp. (англ.).—Части 5—6 см. РЖХим, 1961, 5Г159.

6Г122. **Циклическое движение соленой воды в водоносном слое у залива Бискейн в юго-восточной Флориде.** Kohout F. A. Cyclic flow of salt water in the Biscayne aquifer of southeastern Florida. «J. Geophys. Res.», 1960, 65, № 7, 2133—2141 (англ.).—В результате 20-летних наблюдений над содержанием Cl- в водоносном слое у залива Бискейн было установлено, что морская вода, поступающая из бухты в основание водоносного слоя, двигается в сторону суши на некоторое расстояние, постепенно разбавляясь пресными водами, после чего поднимается вверх и возвращается к морю. М. Яншина

6Г123. **Условия залегания и химизм вод кайнозойских отложений зоны Койбынских структур.** Чакабаев С. Е., Ли А. Б., Филипьев Г. П. «КазССР Ғылым Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР», 1960, № 7, 51—58 (рез. каз.).—На изученной территории в двух структурах гидрогеологич. условия различны. В Джамбыл-Бастауской структуре глубинные разломы надвигового типа исключают инфильтрацию, благодаря чему в нижних водоносных горизонтах воды имеют застойный характер с минерализацией (М) до 36,7 *г/л*, содержанием J 9 *мг/л* и Br 100 *мг/л*, хлормагниевого типа. В Койбынской структуре развиты зоны трещиноватости, воды более пресные (до 4,7 *мг/л*) сульфатно-натриевого типа. М. Яншина

6Г124. **Современные изменения в содержании хлоридов и дебита источников в гейзерной долине Уаиракеи.** Thompson G. E. K. Recent variations of chloride content and spring activity at Wairakei Geyser Valley. «N. Z. J. Geol. and Geophys.», 1960, **3**, № 2, 265—270 (англ.).—В источниках систематически в течение 1951—1959 гг. определялись pH, электропроводность, содержание хлоридов и дебит источников. За эти годы произошло уменьшение содержания хлоридов, pH в основном стал более щелочным, т-ра несколько увеличилась. Это сопровождается уменьшением дебита источников, что объясняется большим расходом горячих вод скважинами. М. Яншина

6Г125. **Химические исследования горячих источников Мисаса, префектура Тоттори, Япония. V. Изменения в содержании силикатов. VI. Изменения в содержании сульфидов. VII. Изменения в дебите источников и в уровнях поверхностных и подземных вод в районе горячих источников Мисаса. VIII. Изменения в химическом содержании вновь открытого источника в Мисаса IX. Соотношения между уровнем грунтовых вод, уровнем воды в реке Мисаса и количеством дождевых осадков в районе горячих источников Мисаса. X. Соотношения между содержанием радона и дебитом источников, содержанием хлор-иона и температурой воздуха в районе горячих источников Мисаса. XI. Соотношения между температурой воды источников и дебитом их, содержанием в них хлор-иона и температурой воздуха в районе горячих источников Мисаса. XII. Влияние ирригационных вод, снега и дождя на горячие источники.** Sugihara Takeshi. «Нихон кагаку дзасси», «Nippon kagaku zasshi», «J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, **81**, № 5, 703—713, A51; № 6, 884—891, A64; № 7, 1055—1063, A75; № 8, 1221-1232, A85—A86 (японск.; рез. англ.).—*V*. Среднегодовое

содержание (в *мг/л*) силикатов в 30 горячих источниках 58,5, в колодцах 29,8, в речных водах 23,3. В общем содержание силикатов больше летом и меньше зимой. Между содержанием силикатов и хлоридов имеется положительная корреляция, но отношение силикатов к хлоридам изменяется, понижаясь с увеличением содержания хлоридов; одной из причин этого является изменение в растворенном состоянии силикатов. Отмечаются также корреляции между содержанием силикатов и содержанием Mg, Fe, Rn, $HCO_3$ и pH.

*VI.* Среднегодовое содержание сульфидов в 30 горячих источниках 0,37, в речных водах 0,16, в подземных водах 0,09 *мг/л*. Содержание сульфидов в общем больше летом, когда т-ра воздуха и воды источников выше. Корреляции между изменениями в течение года содержания сульфидов и $Cl^-$ не найдено. Так как отношение сульфидов к хлоридам изменяется в каждом источнике, следует думать, что часть сульфидов доставляется иными водами, чем хлориды. Рассмотрены также корреляции между содержанием сульфидов и содержанием Mg, Fe и силикатов.

*VII.* Установлено, что дебит источников в общем повышается летом; влияет на него, как и на содержание $Cl^-$ в воде источников, уровень воды в реке и в особенности уровень подземных вод. Указываются также соотношения между дебитом источников и их т-рой и содержанием в них силикатов и Rn; между уровнем воды в реке и содержанием силикатов и Mg; уровнем подземных вод и содержанием Mg.

*VIII.* В источнике Мацубара максим. содержание Rn доходит до $3960 \cdot 10^{-10}$ *кюри/л*. По изменению содержания $Cl^-$ имеется положительная корреляция между этим источником и 6 другими из 8 исследованных; между среднемесячным содержанием $Cl^-$ и дождевыми осадками имеется положительная корреляция, между содержаниями $Cl^-$ и Rn — отрицательная корреляция.

*IX.* Корреляция между уровнем воды в реке Мисаса, уровнем грунтовых вод и кол-вом осадков позволяет считать, что последнее является главной причиной первых двух. Выведены ф-лы зависимости дебита (для источника Хисуи-но-ю) и содержания $Cl^-$ (для источника Бун-абурая-но-ю) от кол-ва осадков, уровня воды в реке и уровня подземных вод.

*X.* Установлено, что содержание Rn в источниках находится в большей корреляции с дебитом, чем с т-рой воздуха и содержанием $Cl^-$.

*XI.* Приведены ф-лы для вычисления в некоторых источниках т-ры воды по т-ре воздуха, содержанию $Cl^-$ и дебиту.

*XII.* Для источника Хисуи-но-ю в 1955—1957 гг. исследована зависимость величины дебита от ирригационных вод, снега и дождя. Часть IV см. РЖХим, 1960, № 20, 80689. По резюме автора

**6Г126. Характеристика минеральных вод курорта Усть-Качка.** Абросимова Е. К. В сб. «25 лет курорту Усть-Качка» (Тр. Пермск. мед. ин-та, спец. вып.). Пермь, 1960, 9—13.—В Усть-Качке с глубин 200—900 *м* выведена вода, содержащая (в *г/л*): Na 27,8; Mg 0,9; Ca 1,7; Cl 43,7; $SO_4$ 6,05; $HCO_3$ 0,41; $H_2S$ 0,35; св. $CO_2$ 0,13; сумма солей 85. С глубины 1360 *м* выведены рассолы с минерализацией 264 *г/л*; содержание Br 623 *мг/л*. М. Яншина

**6Г127. Минеральные воды Махачкалы.** Соколов П. Т. «Сб. научн. тр. Дагестанск. мед. ин-т», 1959, **7**, № 1, 175—177.—Предлагаются для лечебного использования воды, выведенные на поверхность в Махачкале нефтяными скважинами с глубин 823—977 *м* с дебитом до 1 млн. *л* в сутки. Ф-ла Курлова воды одной из скважин (№ 160): $HBO_2$ 0,023 $M_4(SO_4$ 50 $HCO_3$ 32/Na 98), вода содержит Cu 0,08 *мг/л*, Fe < 1 *мг/л*. М. Яншина

**6Г128. Сероводородные воды курорта Талги (результаты гидрохимических и гидрогеологических работ 1950—1957 гг.).** Соколов П. Т., Зенин Н. О «Сб. научн. тр. Дагестанск. мед. ин-т», 1959, **7**, № 1, 167—174.— Многолетними наблюдениями за хим. составом Талгинских минер. вод установлены изменения в содержании отдельных компонентов ($H_2S$, Cl, $SO_4$ и др.), происходившие в связи с бурением новых скважин или закрытием действующих; имели значения также климатич. колебания. М. Яншина

**6Г129. Наличие и возможности использования йодбромных вод в Остравско-Карвинском районе.** Pexa Ladislav. Występowanie i możliwości wykorzystania wód jodowo-bromowych okręgu ostrawsko-karwińskiego. «Przegl. geol.», 1960, **8**, № 6, 329—331 (польск.).—Приводятся данные по ионному составу (в том числе по $J^- + Br^-$): вод из различных скважин. Выясняется экономич. целесообразность использования их как йодо-бромных вод. Т. Леви

---

**6Г130. Основы метеоритики.** Krinov E. L. Principles of meteoritics. Transl. from the Russ. Oxford — London — New York — Paris, Pergamon Press, 1960, XI, 535 pp., ill. 70 sh. (англ.)

**См. также:** Физ.-хим. методы анализа минералов, почв, руд, вод, пород и т. д. 6Д68, 6Д76, 6Д88, 6Д91, 6Д92, 6Д108, 6Д131, 6Д156, 6Д176, 6И261, 6И265, 6И294, 6И322, 6И355. Структура, состав и свойства минералов 6Б193, 6Б213, 6Б236, 6Б243, 6Б303. Состав и свойства углей 6М39, 6М45

# Д. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *Г. И. Кибисов, А. А. Немодрук, Н. Н. Чудинова*

6Д1. **Задачи аналитической химии в свете перспективного плана развития румынской промышленности.** Drăgulescu C. Sarcinile chimiei analitice în cadrul dezvoltării industriei noastre în planul de perspectivă. «Rev. chim.» (RPR), 1960, **11**, № 7, 381—384 (рум.)

6Д2. **Точность и правильность аналитических методов.** Maurice M. J. Nauwkeurigheid en juistheid van chemische analyse-methodes. «Chem. weekbl.», 1960, **56**, № 33, 478—485. Diskuss., 485 (гол.; рез. англ.).—Дан обзор некоторых приемов оценки точности и правильности аналитич. методов, основанных на применении статистич. критериев. Точность оценивается с помощью дисперсии. Рассматриваются два случая — когда дисперсия постоянна и когда она возрастает при увеличении содержания определяемого компонента. Обсуждается вопрос о подсчете дисперсии для случая, когда при выполнении анализа требуется производить определение контрольной пробы. Вопрос об определении правильности анализа рассматривается как для случая, когда полученные данные сопоставляются с известным содержанием в-ва в пробе, так и для случая, когда сравнение производится с данными других, независимых методов анализа. В обоих случаях используется *t*-критерий. Резюме автора

6Д3. **Расчет результатов анализа при помощи графиков.** У Би-ду. «Хуасюэ тунбао», Huaxue tongbao».

1960, № 6, 1—2 (кит.).—В титриметрич. анализе расчет производят по ф-ле $C(\%) = N \cdot V \cdot M/n \cdot 1000 \cdot G$, где $G$, $M$ и $n$ — процентное содержание, атомный вес и валентность определяемого элемента, $N$ и $V$ — нормальность и объем титранта, $G$ — навеска. Если брать всегда одинаковую навеску для определения одного элемента, то переменной величиной будет только $V$. Тогда по графику в координатах $C(\%) - V$, зная $V$, легко найти $C$. М. Богачихин

6Д4. **Соосаждение нептуния с трифторидом лантана.** Nakamura Eiko. Coprecipitation of neptunium with lanthanum trifluoride. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 5, 702—704 (англ.).—Исследованы условия соосаждения $Np^{4+}$, $Np^{5+}$ и $Np^{6+}$ с $LaF_3$ и $Zr(HPO_4)_2$ с применением $Np^{239}$ в качестве индикатора. Установлено, что изменение конц-ии $HNO_3$ в пределах 0,5—5 н. не оказывает заметного влияния на соосаждение. $Np^{4+}$ и $Np^{5+}$ соосаждаются с $LaF_3$ почти количественно (98—99%) из азотнокислых и солянокислых р-ров; $Np^{5+}$ соосаждается на 97% из хлорнокислых р-ров. $Np^{6+}$ в значительной части остается в р-ре, содержащем $HNO_3$, HCl или $HClO_4$. С $Zr(HPO_4)_2$ только $Np^{4+}$ осаждается почти количественно (92—98%) из азотнокислых и солянокислых р-ров, в остальных валентных состояниях Np осаждается только частично. В. Л.

6Д5. **Новый восстановитель. Восстановление четырехвалентного ванадия и шестивалентного урана двухвалентным железом в присутствии пирокатехина.** Miller John W. A new reducing agent: reduction of vanadium and uranium with ferrous ion in catechol solutions. «Talanta», 1960, **4**, № 4, 292—293 (англ.).—Предложен новый сильный восстановитель — $Fe^{2+}$ в р-рах пирокатехина (I). Исследовано его применение для титрования V(5+) и U(6+). Титрование проводят в присутствии буферного р-ра (смесь 1 *M* $NH_4Cl$, 1 *M* $NH_4OH$ и 0,1 *M* $Na_2SO_3$). Потенциометрич. и амперометрич. методом установлено, что р-ция близка к стехиометрической. При pH 9,5 потенциал пары $Fe^{2+}$ — I/$Fe^{3+}$ — I (относительно хлорсеребряного электрода) найден равным 0,97 *в*. Сильные восстановительные свойства $Fe^{2+}$ в присутствии I объясняются высокой прочностью комплекса $Fe^{3+}$ с I. Л. Быкова

6Д6. **Применение манганата калия в количественном анализе. V. Устойчивость растворов манганата калия при высоких температурах.** Polak H. L., Boef G. den. Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse. V. Die Stabilität von Kaliummanganatlösungen bei höheren Temperaturen. «Z. analyt. Chem.», 1960, **175**, № 4, 265—272 (нем.).—Изучена устойчивость р-ров $K_2MnO_4$ (I) при повышенных т-рах и в присутствии $H_2TeO_4$, $MnO_2$ и $KMnO_4$. Содержание I в р-рах определялось йодометрически. Установлено, что 0,03 *M* I в 1—3 *M* KOH совершенно устойчив при нагревании до 60° в течение 12 час. В р-ре NaOH происходит некоторое разложение I с потерей кислорода, что авторы объясняют наличием примесей в NaOH. В присутствии 100 *мг* $H_2TeO_4$ I в вышеописанных условиях частично диспропорционирует на $MnO_2$ и $KMnO_4$, окрашивая р-р в синий цвет, однако потерь $O_2$ не происходит. $MnO_2$ не ухудшает устойчивости I. $KMnO_4$ (0,01 *M*) также не уменьшает устойчивости I, если конц-ия I > 0,015 *M*. Более разб. р-ры I (0,004 *M*) в обычной дистил. воде неустойчивы, однако в воде, очищенной повторной перегонкой с $KMnO_4$ и NaOH, они так же устойчивы, как и 0,03 *M* р-р I. Предполагается, что I и его смесь с $KMnO_4$ являются лучшими окислителями для ряда неорганич. и органич. в-в в щел. р-рах, чем, например, $KMnO_4$. Сообщение IV см. РЖХим, 1960, № 16, 65108. В. Лукьянов

6Д7. **К индикации конечной точки в йодометрии.** Erdey L., Pólos L. Beiträge zur jodometrischen Endpunkt — Indikation. «Period. polytechn. Chem. Engng», 1960, 4, № 2, 157—162 (нем.).—Установлено, что при йодометрич. титровании с использованием в качестве индикатора амилозы (I) резкое изменение окраски в конечной точке наблюдается при конц-ии KJ < 0,1 *моль/л*. При использовании 1 *г* KJ объем р-ра в конечной точке должен составлять по крайней мере 100 *мл*. Для приготовления I крахмал экстрагируют метанолом, к остатку прибавляют воду и бутанол и нагревают в автоклаве при 109°. По охлаждении I (в виде кашицы в бутаноле) отделяют от амилопектина, содержащегося в воде. В качестве индикатора применяют 1%-ный водн. р-р I (прозрачную часть р-ра). Небольшие кол-ва бутанола, необходимые для стабилизации I, не мешают при дальнейших титрованиях с использованием I. Методика йодометрич. титрования с применением I в качестве индикатора не отличается от общепринятой методики с использованием крахмала. В. Иванов

6Д8. **Стабилизирование крахмального индикатора, употребляемого при йодометрических определениях.** Van Landingham John W. A note on a stabilized starch indicator for use in iodometric and iodimetric determinations. «Limnol. and Oceanogr.», 1960, 5, № 3, 343—345 (англ.).— Описан способ приготовления крахмального индикатора, устойчивого в течение > 8 месяцев, несмотря на действие света, воздуха и других факторов: к 3 *г* порошкообразного растворимого крахмала прибавляют 100 *мл* глицерина, нагревают до 190° и охлаждают до комнатной т-ры. Помутнение р-ра не ухудшает свойств индикатора. В случае застудневания р-р вновь нагревают до 190° и разбавляют небольшим кол-вом глицерина. Одна капля индикатора окрашивает р-р йода в интенсивно синий цвет и делает отчетливой конечную точку титрования. На 100 *мл* пробы обычно применяют 1—2 капли индикатора. Е. Кондратьев

6Д9. **Новые достижения в комплексонометрии.** Пршибил Р. «Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР», 1960, **11**, 341—345.—Обзорная статья.

6Д10. **Комплексометрическое титрование.** Bladh Einar. Komplexometrisk titrering. «Elementa», 1960, **43**, № 3, 153—166 (шведск.).—Обзор. Библ. 8 назв.

6Д11. **Новые комплексоны. Сообщ. 4. Синтез и изучение комплексонов триазинового ряда.** Ластовский Р. П., Колпакова И. Д., Дятлова Н. М. «Ж. аналит. химии», 1960, **15**, № 4, 419—423 (рез. англ.).—Синтезированы 2-окси-4,6-диамино-1,3,5-триазин-N,N,N′,N′-тетрауксусная к-та (I) и 2,4,6-триамино-1,3,5-триазин-N,N,N′,N′,N″,N″-гексауксусная к-та (II). Полярографич. методом изучено комплексообразование I и II с некоторыми катионами. Установлено, что при pH 2,5 I образует комплексы с $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Bi^{3+}$, $Cd^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mo^{6+}$ и $Ti^{4+}$, при pH 4,4 — также с $As^{3+}$ и $Mn^{2+}$; при pH 9,35 образуются комплексы с $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $As^{3+}$, $Co^{2+}$ и $Mo^{6+}$; при pH 12 — с $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$ и $Bi^{3+}$. II образует комплексы при pH 4,4 с $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Mo^{6+}$ и $Ti^{4+}$, а при pH 2,5 — также с $La^{3+}$, $Tl^{+}$ и $Zn^{2+}$; при pH 9,3 — с $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $As^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Mo^{6+}$, $La^{3+}$; при pH 12 — с $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Ni^{2+}$ и $Mo^{6+}$. Вычислены константы нестойкости комплексов. Показано, что комплексы с *м*-фенилендиамин-N-N,N′,N-тетрауксусной к-той менее прочны, чем с I и II. Это согласуется с предположением авторов о том, что атом азота триазинового цикла участвует в комплексообразовании. Сообщение 3 см. РЖХим, 1958, № 16, 53356. В. Лукьянов

6Д12. **Гематоксилин как индикатор при комплексонометрическом титровании металлов.** Spinola Costa Antonio Celso. Hematoxylin as indicator in the chelatometric titration of metals. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 2, 127—130 (англ.; рез. франц., нем.).—Описано применение гематоксилина (I) в качестве комплексонометрич. индикатора при титровании Bi и Zr. Для приготовления индикатора 0,2 *г* I растворяют в 1 *мл* аммиака и 20 *мл* воды и через 10 мин. подкисляют 5 *мл* уксусной к-ты; р-р устойчив ∼3 месяца. $Bi^{3+}$

титруют при pH 1—2 0,025 *M* р-ром комплексона III до перехода красной окраски в желтую. На ~150 *мл* титруемого р-ра применяют 10 капель индикатора. Большинство ионов не мешает. В присутствии $Fe^{3+}$ в р-р вводят несколько капель 5%-ного р-ра KSCN и восстанавливают $Fe^{3+}$ до $Fe^{2+}$ при pH 1—2 свежеприготовленным 10%-ным р-ром аскорбиновой к-ты (до обесцвечивания), добавляя 3—4 капли избытка. $Zr^{4+}$ титруют при pH 1,0—1,5 с добавлением к индикатору 2—3 капель 1%-ного р-ра метиленового голубого. В точке эквивалентности пурпурная окраска переходит в серовато-зеленую. Титрование Pb, Cu, Cd, Co и Ni с этим индикатором не дает удовлетворительных результатов. В. Лукьянов

6Д13. **Применение 8-оксихинолина в химическом анализе.** Тиновская Е. С. В сб. «Химия, технол. и применение производн. пиридина и хинолина. Рига, АН ЛатвССР», 1960, 253—269.—Обзор. Библ. 56 назв.

6Д14. **Тетрафенилборные соединения в аналитической химии.** Heyrovský Antonín. Tetrafenylboritany v analytické chemii. «Chem. listy», 1960, **54**, № 4, 360—369 (чешск.).—Обзор. Библ. 158 назв.

6Д15. **Формальдоксим как аналитический реактив.** Marzenko Zygmunt, Minczewski Jerzy. Formaldoksym jako odczynnik analityczny. «Chem. analit.» (Polska), 1960, **5**, № 3, 515—517 (польск.; рез. англ.).—Исследовано взаимодействие формальдоксима (I) с 54 металлами (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Tu, Yb, Th, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb и Bi). Установлено, что все указанные металлы, за исключением Ag, Au и Hg (восстанавливающихся I до элементарного состояния), образуют с I в щел среде растворимые комплексы. Вследствие высокой прочности образующихся комплексов труднорастворимые соединения этих металлов (в том числе сульфиды и гидроокиси) при добавлении I переходят в р-р. Наиболее прочные комплексы образуют легкие переходные элементы, в то время как комплекс Be является наименее прочным. Волюметрич. и фотометрич. методами установлено, что $Fe^{2+}$ и $Co^{2+}$ реагируют с I с образованием комплексов, в которых эти элементы находятся в 3-валентном состоянии, а $Mn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Ce^{3+}$ и $Sn^{2+}$ образуют с I комплексы, в которых они (вследствие последующего окисления избытком I) находятся в 4-валентном состоянии. Для комплексов, образуемых I со всеми исследованными металлами, характерным является координационное число, равное 6. Показано, что р-ры I подвергаются частичному гидролитич. разложению, вследствие которого конц-ия I соответственно снижается. А. Немодрук

6Д16. **Аналитические свойства оксихинонов. Сообщ. 1. Производные 2,5-диоксибензохинона-1,4.** Мустафин И. С., Матвеев Л. О., Кашковская Е. А. «Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР», 1960, 11, 87—96.—Определена чувствительность р-ций производных диокси-*n*-бензохинона (2,5-диокси-*n*-бензохинон, хлор-, бром-, йод- и нитроаниловые к-ты) с щел.-зем. элементами. Установлено, что в ряду галогенаниловых к-т, а также в р-циях одного и того же производного с различными катионами «эффект утяжеления» наблюдается не всегда. Кондуктометрич. методом показано, что галогенаниловые к-ты по силе мало отличаются друг от друга. Изучено светопоглощение как самих к-т, так и их Na-солей. Установлена зависимость мол. коэф. поглощения галогенаниловых к-т от конц-ии р-ра, объясняемая на основе представлений о внутренних водородных связях. В. Типцова

6Д17. **Аналитическое применение дитиокарбаматов.** Подчайнова В. Н. «Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР», 1960, **11**, 146—164.—Дан краткий обзор описанных в литературе дитиокарбаминатов и их использования в аналитич. химии (библ. 83 назв.). Оптич. и потенциометрич. методами установлено, что диэтилдитиокарбаминат образует с Cu соединение с соотношением компонентов 2 : 1. Разработаны различные варианты (фотометрический бесстружковый, фотометрический, колориметрический) метода определения Cu в сталях, металлич. никеле, кадмии и Mn-рудах, основанные на измерении интенсивности окраски экстракта дитиокарбамината Cu в $CCl_4$. Мешающие ионы маскируют пирофосфатом Na и комплексоном III в аммиачной среде. Продолжительность одного определения 30—35 мин. В. Типцова

6Д18. **О некоторых свойствах дифенилкарбазона как аналитического реактива.** Minczewski Jerzy, Zmijewska Wanda. Uwagi o zachowaniu się dwufenylokarbazonu jako odczynnika analitycznego. «Chem. analit.» (Polska), 1960, **5**, № 3, 429—433 (польск.; рез. англ.).—Установлено, что дифенилкарбазон (I) в этанольных р-рах в результате р-ции диспропорционирования постепенно превращается в дифенилкарбазид **(II) и дифенилкарбодиазон.** При хранении этанольных р-ров I в течение нескольких месяцев конц-ия I падает практически до нуля. Вследствие этого при применении I в аналитич. целях рекомендуется пользоваться только свежеприготовленными р-рами **I.** На том основании, что спектры светопоглощения р-ров I в $CH_3COOH$, HCOOH и $C_2H_5COOH$ оказались идентичными спектрам светопоглощения водн. р-ров **II** после прибавления к ним Cr(6+), сделано предположение, что в последнем случае возникновение красно-фиолетовой окраски обусловлено не образованием комплекса $Cr^{3+}$ с **I**, присутствие которого в р-ре является результатом окисления **II** посредством Cr(6+), а вследствие возникновения окрашенной таутомерной формы **I**, стабилизируемой в водн. р-рах ионами $Cr^{3+}$ и в отсутствие воды протонами в р-рах к-т. А. Немодрук

6Д19. **Диалкил- и диарилдитиофосфорные кислоты как аналитические реактивы. Сообщ. 8. Взаимодействие диалкил- и диарилдитиофосфорных кислот с ионами элементов.** Бусев А. И., Иванютин М. И. «Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР», 1960, 11, 172—191.—Описаны р-ции взаимодействия диалкил- и диарилдитиофосфорных к-т с ионами большого числа элементов. Указаны свойства и возможности использования в аналитич. химии (для гравиметрич., титриметрич. и фотометрич. определений) их соединений с Cu, Ag, Cd, $Hg^{2+}$, In, $Tl^{+}$, $Sn^{2+}$, Pb, As, Sb, Bi, Mo(6+), Se(4+), Te(4+), Fe, Ni, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Os и Ir. Установлен ряд растворимости диэтилдитиофосфатов в основном совпадающий с рядом растворимости сульфидов и ксантогенатов. Библ. 32 назв. Сообщение 7 см. РЖХим, 1959, № 14, 49231. В. Типцова

6Д20. **Влияние растворителей на состав экстрагируемых неорганических соединений.** Specker H., Jackwerth E., Hövermann G. Über den Einfluß der Lösungsmittel auf die Zusammensetzung extrahierter anorganischer Verbindungen. «Z. analyt. Chem.», 1960, **177**, № 1, 10—14 (нем.).—Установлено, что состав соединений, экстрагируемых различными органич. р-рителями (трибутилфосфат, циклогексанон, диэтиловый эфир, 2-пропиленгликолькарбонат и амиловый спирт) из водн. фазы, содержащей $Fe^{3+} + SCN^-$, $Zn^{2+} + SCN^-$, $Bi^{3+} + J^-$ или $Cd^{2+} + J^-$, определяется величиной соответствующего коэф. распределения, причем чем выше последний, тем меньше число координированных $SCN^-$ или $J^-$ в соединении, переходящем в органич. фазу. Например, трибутилфосфат экстрагирует $Fe(SCN)_3$, $Zn(SCN)_2$, $BiJ_3$, $CdJ_2$ (и $CdJ_3^-$), а диэтиловый эфир и 2-пропиленгликолькарбонат экстрагируют только $Fe(SCN)_4^-$, $Zn(SCN)_3^-$ и $BiJ_4^-$. В. Типцова

6Д21. **Некоторые количественные характеристики экстракционных равновесий. IV.** Oosting M. Some quantitative remarks on extraction equilibria IV. «Recueil crav. chim.», 1960, **79**, № 6, 627—634 (англ.).—

В развитие прежних работ (сообщение III, РЖХим, 1960, № 12, 46982) рассмотрен случай, когда ион $M^{n+}$, экстрагирующийся в виде соединения $MR_n$, находится в водн. фазе не в свободном виде, а связан в нерастворимое соединение или в комплекс $MX_n$ вследствие действия аниона $X^-$ ($X^-$ может быть $OH^-$). В частности, рассмотрены случаи, когда при повышении pH степень экстрагирования (Э) уменьшается, что обусловлено конкурирующей р-цией $M^{n+} + nX^-$ с образованием гидроокиси или комплекса. Случай А: соединение $MX_n$ нерастворимо ни в воде, ни в органич. р-рителе. Если известны значения произведения растворимости обоих осадков $L_{MX_n}$ и $L_{MR_n}$, а также растворимость $MR_n$ в органич. р-рителе: $MR_n$ (0, насыщ.), можно рассчитать степень Э из ур-ния: $[MR_{n\ 0,\ \text{ненасыщ.}}] / a = V_0 \cdot L_{MX_n} [R^-]^n \cdot MR_{n\ 0, \text{насыщ.}} / a\, [X^-]^n \cdot L_{MR_n}$ (1), где $[MR_{n\ 0,\ \text{ненасыщ.}}]$ — кол-во экстрагированного металла, $a$ — общее кол-во металла, $V_0$ — объем органич. фазы. Случай Б: образование растворимого в воде комплекса $MX_p^{-(pm-n)}$ с константой диссоциации $k$ компл. $= [M^{n+}][X^{m-}]^p / [MX_p^{-(pm-n)}]$. Для этого случая относительное кол-во неэкстрагированного остатка металла в водн. фазе рассчитывают по ур-нию: $M^{n+}$ (ост.) $/ a = fL_{MR_n} \times [K\ (\text{компл.}) + (X^{m-})^p] / (R^-)^n \cdot K(\text{компл.}) \cdot MR_{n\ 0,\ \text{насыщ.}} + fL_{MR_n}[K\ (\text{компл.}) + (X^{m-})^p]$ (2), где $f$ — отношение объема водн. и органич. фаз. Необходимо принимать во внимание, что ($X^{m-}$) может также быть функцией pH р-ра, поэтому конц-ию ионов $X^{m-}$ необходимо рассчитывать отдельно, из общей конц-ии реактива $H_mX$ и соответствующих констант его кислотной диссоциации. Экспериментально изучено Э $UO_2^{2+}$ р-ром оксихинолина в $CHCl_3$ при pH 8,8—12. Ввиду отсутствия надежных данных для произведения растворимости $UO_2(OH)_2$ в этом случае ур-ние 1 использовано для расчета $L_{UO_2(OH)_2}$, которое оказалось равным $1{,}8 \cdot 10^{-24}$. Удовлетворительное постоянство этого значения при различных pH подтверждает правильность ур-ния (1). Проверка ур-ния (2) затруднительна из-за малого кол-ва надежных данных для констант диссоциации комплексов. Приведены эксперим. данные и некоторые расчеты для Э оксихинолината уранила в присутствии оксалатов и цитратов. Предполагая, что цитрат (Ц) реагирует как трехзарядный ион, с применением ур-ния (2) рассчитана константа $K$ (компл.) $= [UO_2^{2+}][Ц^{3-}]^2/[(UO_2Ц_2)^{4-}]$, найденная равной $1{,}7 \cdot 10^{-11}$. А. Бабко

**6Д22. Новые каталитические реакции, изучение их механизмов и применение в анализе следов.** Bognár János. Uj katalitikus reakciók, mechanizmusaik vizsgálata és alkalmazásuk a nyomelemzésben. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 8, 331—332 (венг.; рез. нем.).—Установлено, что $Co^{2+}$ оказывает исключительно сильное каталитич. действие на ряд окислительно-восстановительных процессов (напр., окисление ализарина и его производных, тайрона, пирокатехина и других диоксисоединений перекисью водорода или перборатом). С помощью этих р-ций, сопровождающихся изменением окраски, можно открывать до $10^{-6}$ γ $Co^{2+}$ в 5 *мл* р-ра. Механизм действия во всех случаях связан с комплексообразованием $Co^{2+}$ с диоксисоединениями и молекулами окислителей. Образование координационных связей $Co^{2+}$ (напр., с пирокатехином) сильно повышает его каталитич. активность (напр., при окислении *n*-толуидина, *n*-анизидина и др.) перборатом. Максим. каталитич. действие проявляется при определенных соотношениях конц-ии и pH среды (при полной диссоциации диоксисоединений). Ряд в-в (цианид, пиридин, аммиак и др.), образующих комплексы с диоксисоединениями, являются каталитич. ядами. Автор сообщает также о новых каталитич. р-циях, пригодных для открытия микроколичеств Os. И. Криштфори

**6Д23. Капиллярный метод аналитического разделения и открытия при анализе катионов.** Grüne A. Kapillare Methoden als analytische Trenn- und Nachweisverfahren in der Kationen-Analyse. «Lab.-Prax.», 1960, 12, № 9, 129—135; № 10, 145—147 (нем.).—Изложено применение метода хроматографии на бумаге, электрофореза и направленного ионного обмена для разделения и открытия неорганич. катионов. Библ. 41 назв. Н. Ч.

**6Д24. Ионообменное поведение элементов присутствующих в микроконцентрациях. I. Влияние количества сорбированных смолой ионов на положение максимума кривой элюирования.** Gainar I., Gainar E. Comportarea elementelor in microcantităţi în schimbul ionic. I. Influenţa cantităţii de ioni absorbiţi pe raşina asupra poziţiei maximului curbei de eluţie. «Studi şi cercetări fiz. Acad. RPR», 1960, 11, № 2, 407—422 (рум.; рез. русск., франц.).—Положение максимума кривой элюирования (ПМКЭ) $10^{-9}$—$10^{-3}$ *г* Na, а также $Na^{22}$ без носителя, сорбированного катионитом в H-форме, при использовании 0,1—0,5 н. HCl в качестве элюирующего р-ра (ЭР) не зависит от кол-ва Na. То же постоянство ПМКЭ установлено при элюировании $<10^{-5}$ *г* Na с применением 2%-ного р-ра нитрилотриуксусной к-ты в качестве ЭР. Однако при элюировании $10^{-5}$—$10^{-3}$ *г* Na тем же ЭР ПМКЭ с увеличением кол-ва десорбируемого катиона смещается в направлении большого расхода ЭР. Гораздо более ощутимо смещение ПМКЭ при элюировании Zn р-рами комплексообразующих реактивов (цитрат или лактат аммония). Н. Полянский

**6Д25. Электроды для непрерывного электрофореза.** Savoia Franco. Elettrodi per elettroforesi continua. «Ann. chimica», 1960, 50, № 6—7, 952—955 (итал.).—Описан простой удобный электрод, пригодный для осуществления процесса непрерывного электрофореза на бумаге. Внутри электродной камеры из плексигласа (внутренние размеры 28 × 1,5 × 1,8 *см*) циркулирует буферный р-р, благодаря чему электрод из Pt-проволоки все время омывается свежим электролитом, протекающим с регулируемой скоростью. Полоску бумаги прикрепляют при помощи плексигласовой пластинки (30 × 3 × 0,3 *см*). Циркуляция электролита, находящегося в небольшом приемнике, соединенном трубкой с отверстием в нижней части камеры, осуществляется по принципу сообщающихся сосудов и регулируется краном. Электрод может быть также изготовлен из трех цилиндрич. графитовых или угольных блоков (диам. 5 *мм*, длина 3 *см*). Применение комплекта из описанных электродов создает однородное электрич. поле, устраняет диффузию продуктов электролиза (благодаря устойчивости величины pH) и снижает возможность повышения т-ры во всем приборе. Электрод использован в лаборатории эксперим. терапии в Генуе для разделения смесей аминокислот, красящих в-в, гидролизатов белков, неорганич. ионов и белков сыворотки. Т. Леви

**6Д26. Радиочастотные методы в аналитической химии.** Ladd M. F. C., Lee W. H. Radio-frequency methods in analytical chemistry. «Talanta», 1960, 4, № 4, 274—291 (англ.; рез. нем., франц.).—Изложена теория радиочастотных измерений и рассмотрена зависимость кривых радиочастотного титрования от периода колебаний, сопротивления и емкости ячейки и от диэлектрич. постоянной среды. Описана наиболее приемлемая аппаратура, и указана область использования этого метода в аналитич. химии. Библ. 166 назв. Э. Чудинов

**6Д27. Применение органических реагентов в полярографии.** Синякова С. И. «Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР», 1960, 11, 361—388.—Обзор работ по применению органич. реактивов в полярографии для

определения одного или нескольких ионов без отделения их от сопутствующих элементов. Библ. 95 назв.

Г. Прохорова

6Д28. **Кулонометрическое пропускание реактивов через ионообменные мембраны.** Hanselman Raymond B., Rogers L. B. Coulometric passage of reagents through ion exchange membranes. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 10, 1240—1245 (англ.).—Разработан метод кулонометрич. генерирования титрантов, при котором ячейка для генерирования и ячейка для кулонометрич. титрования (КТ) разделены мембраной из ионообменной смолы, проницаемой либо для анионов, либо для катионов. Вспомогательный электрод генераторной цепи отделен от ячеек пористой перегородкой. В ячейке для генерирования находится посторонний электролит и р-р титранта. При пропускании тока в генераторной цепи ионы титранта проходят через ионообменную мембрану в ячейку для КТ. Кол-во продиффундировавшего титранта пропорционально кол-ву электричества, протекшего в цепи, и является функцией числа переноса иона через мембрану. Таким образом, р-цией генерирования является переход ионов через мембрану. КТ проводилось с потенциометрич. контролем конечной точки. Перед КТ производилось предгенерирование до достижения заданного «потенциала конечной точки». В качестве титрантов использованы $Cl^-$, $Br^-$, $Ag^+$, $J^-$, $OH^-$, $H^+$, $Pb^{2+}$ и комплексон III (I). Установлено, что КТ ионом $Cl^-$ в 0,5 *M* $NaClO_4$ происходит с выходом по току (ВТ) 96—97,6% и стандартным отклонением <1,08%. Удовлетворительные результаты получены при конц-иях Ag <0,5·10⁻⁴ ммоль на 20 *мл*. При меньших конц-иях вблизи конечной точки не наблюдается резкого скачка потенциала (вследствие растворимости AgCl). КТ ионами $J^-$ проводилось в 0,5 *M* $NaClO_4$ и 0,005 *M* нафталин-2-сульфонате Na (II). В р-ре $NaClO_4$ ВТ 50—62%, что объясняется дезактивацией мембраны вследствие образования в ней ионных пар и противодиффузии. При снижении конц-ии $J^-$ в ячейке для генерирования и использовании нафталин-2-сульфоната Na ВТ достигает 97,3—101%. При конц-ии $Ag^+$ 1—10·10⁻⁷ *моль/л* КТ ионами $Br^-$ дает лучшие результаты чем ионами $Cl^-$, но худшие, чем ионами $J^-$. КТ р-ров $J^-$ ионом $Ag^+$ проводилось в 0,01 *M* нитрате тетра-*н*-бутиламмония. ВТ составляет 97,5—107%. Завышенный результат объясняется противодиффузией в случае малых конц-ий $J^-$. При КТ ионами $OH^-$ р-ров $HClO_4$ в 0,1 *M* $NaClO_4$ стандартное отклонение <1%, ВТ равен 95—96% при конц-иях к-ты 19,6—0,49·10⁻⁵ *ммоль/л* и не изменяется в широких пределах плотностей тока, так как мембрана деполяризуется за счет разложения $H_2O$. Проведено также КТ р-ром 0,1 *M* NaOH + 0,1 *M* $NaClO_4$ в водно-этанольной среде. Результаты не отличаются от полученных в водн. р-рах. Аналогично изучено КТ ионом $H^+$. В этом случае максим. ВТ получен при использовании в качестве постороннего электролита 0,5 *M* нитрата тетра-*н*-бутиламмония, что объясняется ассоциацией катионов электролита со смолой или стерическим блокированием ими мембраны, мешающим противодиффузии. Ионы $Pb^{2+}$ и I проходят через мембрану с высоким ВТ. Для I ВТ составляет 81—85%, что объясняется меньшей подвижностью этих анионов. Изучено влияние ассоциации между различными ионами и смолой на диффузию этих ионов через мембрану. Установлено, что противодиффузию можно уменьшить, снижая конц-ию электролита с внешней стороны мембраны и уменьшая площадь самой мембраны. Максим. применимая для КТ плотность тока повышается при перемешивании раствора в ячейке для генерирования, увеличении площади мембраны и концентрации титранта в ячейке. При использовании больших плотностей тока следует учитывать возможность накопления в ячейке продуктов электродной реакции.

В. Миркин

6Д29. **Изучение процессов обыскривания при спектральном анализе. V.** Zimmer K., Török T. Über den Abfunkeffetk. V. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1960, 22, № 4, 373—382 (нем.; рез. англ., русск.).—См. РЖХим, 1960, № 16, 65027.

6Д30. **Причины и контроль влияния состава веществ при возбуждении спектров в разрядах.** Frisque A. J. Causes and control of matrix effects in spectrographic discharges. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 11, 1484—1488 (англ.).— Показано, что можно значительно уменьшить влияние состава в-в на результаты спектральных определений для идеальных источников возбуждения, которые можно считать замкнутыми равновесными системами с одной и той же т-рой. Для таких источников возбуждения по законам Больцмана и Клаузиуса — Клапейрона относительная интенсивность пары линий связана с кол-вом анализируемого элемента $W_a$ соотношением

$$I_a/I_{cp} = K_1 W_a \exp - [(\Delta H_a - \Delta H_{cp}) + (E_a + E_{cp})]/kT \ldots, \quad (1)$$

где $E_a$ и $E_{cp}$ — энергии возбуждения линий, $\Delta H$ — теплоты сублимации, $K_1$ — коэф. пропорциональности. Т-ру источника возбуждения $T$ можно выразить через относительную интенсивность линий $I_2/I_1$ для одного и того же элемента. Тогда соотношение (1) после логарифмирования будет равно

$$\lg I_a/I_{cp} = \lg K_1 + \lg W_a + K_d \lg I_2/I_1 \ldots \quad (2)$$

Это ур-ние отличается от обычного эмпирич. ур-ния $I_a/I_{cp} = KW_a \ldots$ (3) последним членом $K_d \lg I_2/I_1$. Коэф. $K_d$, зависящий от разности энергий сублимации и возбуждения для определяемого и сравниваемого элементов, является мерой правильного выбора аналитич. линий. Величина $I_2/I_1$ выражает изменения $T$ в зависимости от состава образца. Эксперим. проверку ур-ния (2) произвели на синтетич. смесях из графита, основы переменного состава ($K_2CO_3$, NaCl, $CaCO_3$, ZnO, $Al_2O_3$, $Sb_2O_4$, $SiO_2$, $Pb(NO_3)_2$, PbO, $Na_2CO_3$, $Co_3O_4$, MgO, $Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$, $SnO_2$) и определяемого элемента, взятых в отношении 3 : 2 : 1. В качестве определяемых элементов брали V, Fe, Mn, Mo, Ti, Si, Mg, P, Ba, Sn, Zn, Al с внутренними стандартами Ge и Sr. Спектры возбуждали в разряде от генератора Multisource (300 *в*, 14 *а*, 60 *μф*, 480 *μгн*, 18 *ом*) и фотографировали в течение 120 сек. Величину $K_d$ для различных аналитич. пар линий определяли по наклону графиков $I_a/I_{cp} = f(I_2/I_1)$, полученных для в-в разного состава. Для аналитич. пар Ca II 3179 — Sr II 3465 и Cu 2961 — Ge 2589А значения $K_d = 0$, т. е. эти пары не зависят от т-ры источника возбуждения, определяемой составом в-в, взятых в качестве основы. В остальных исследованных случаях $K_d \neq 0$. При определении конц-ий элементов в различных основах с учетом значения $K_d$ (ур-ние 2) результаты анализов отклоняются от среднего на 11%, без учета $K_d$ (ур-ние 3) — на 59%.

Б. Львов

6Д31. **Пламенная фотометрия. Новое в теории и технике измерения.** Pungor Ernő. Lángfotometria. Az alapelvek és a méréstechnika újabb alakulása. «Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl.», 1959, 12, № 2, 225—240 (венг.).—Обзор работ по теории и применению метода. Сделан вывод, что т-ра пламени (ТП) может быть рассчитана из соотношения между интенсивностью линии Ca в излучающем пламени и стандартном водородно-кислородном пламени с известной т-рой с учетом энергии диссоциации CaO; при этом получено удовлетворительное совпадение между рассчитанными и экспериментально определенными величинами ТП для ряда пламен. Взаимное влияние K, Rb и Cs

может быть устранено снижением ТП до 2100—2200°. Форма кривых зависимости между интенсивностью излучения и конц-ией для атомных линий щел.-зем. металлов зависит от скорости поступления р-ра в пламя и т. д. (РЖХим, 1960, № 20, 80734). Библ. 27 назв.

Н. Криштофорн

6Д32. **Влияние органических веществ на пламеннофотометрическое определение металлов.** Dvořák Josef. Vliv organických látek při plamenově fotometrických stanoveních. «Chem. listy», 1960, 54, № 1, 28—33 (чешск.).—Обзор. Библ. 28 назв.

6Д33. **О взаимном влиянии элементов на интенсивность излучения в пламени. Сообщение 2. Соединения, образующиеся при гашении излучения кальция и стронция солями алюминия, циркония и урана.** Полуэктов Н. С., Попова С. Б. «Ж. аналит. химии», 1960, 15, № 4, 437—442 (рез. англ.).—С помощью спектрофотометра на основе монохроматора УМ-2, снабженного двумя распылителями с камерами распыления и горелками для пламени (смесь с воздухом ацетилена (I) и пропанбутана (II)), изучен механизм гашения излучения Ca и Sr солями Al, Zr и U. Конц-ия солей металлов в р-ре составляла $10^{-2}$—$10^{-3}$ *моль/л*. Установлено, что соли Zr и U снижают интенсивность излучения (ИИ) Ca и Sr лишь находясь в одном р-ре с ними и не оказывают действия при введении их р-ров в пламя через другой распылитель, что делает вероятной причиной гашения образование труднолетучих соединений Ca и Sr с Zr и U. Аналогичное действие Al было показано ранее (сообщение I, РЖХим, 1959, № 11, 38264). Для определения состава образующихся соединений использован модифицированный метод изомолярных серий (МИС), в котором величиной, характеризующей степень образования соединения, служит разность между ИИ в отсутствие и в присутствии соли постороннего металла. Найдено, что при использовании р-ров нитратов Ca и Sr образуют с Al как в пламени I, так и в пламени II соединения с соотношением Ca(Sr) : Al = 1 : 2, т. е. вероятный состав труднолетучих соединений $Ca(Sr)Al_2O_4$. В пламени II Ca с Al образует еще одно, более летучее соединение с соотношением Ca : Al = 3 : 1. С Zr при использовании р-ров нитратов Ca и Sr в обоих пламенах образуют соединения с соотношением Ca(Sr) : Zr = 1 : 1 (вероятно, состава $CaZrO_3$ и $SrZrO_3$); при использовании солянокислых р-ров и пламени II Ca с Zr образует соединение с соотношением Ca : Zr = 3 : 2 (вероятно, $Ca_3Zr_2O_7$), а в пламени I не получено данных об образовании соединений определенного состава. U с Ca образуют смеси соединений различного состава; U с Sr, вероятно, образуют соединения с соотношением Sr : U = 3 : 2.

Н. Полуэктов

6Д34. **Точность спектрофотометрических методов анализа.** Dahlgren Sven-Eric. Precisionen vid absorptionsspektrofotometrisk analys. «Tekn. tidskr.», 1960, 90, № 37, 983—988 (шведск.).—Обзор. Библ. 7 назв.

6Д35. **Анализ абсорбционных спектров многокомпонентных систем.** Wallace Richard M. Analysis of absorption spectra of multicomponent systems. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 7, 899—901 (англ.).—Обсуждены общие вопросы спектрофотометрич. анализа смеси нескольких окрашенных компонентов при условии, что светопоглощение аддитивно и закон Бера соблюдается. Рассмотрены причины отклонений при измерениях. Экспериментально изучены смеси метилового оранжевого с метиловым красным.

А. Бабко

6Д36. **Спектр поглощения воды, хранившейся в полиэтиленовых сосудах, в ультрафиолетовой области.** Delhez Robert. Ultraviolet absorption spectrum of water stored in polyethylene bottles. «Chemist — Analyst», 1960, 49, № 1, 20—21 (англ.).—Обнаружено, что вода, содержавшаяся в полиэтиленовых сосудах, может служить возможным источником ошибок при использовании ее для определения следовых кол-в в-в спектрофотометрич. методом вследствие собственного светопоглощения (максимум при 270 *mμ*), что может быть обусловлено переходом в раствор органич. в-в (возможно, в колл. форме и окисленном состоянии, напр., в виде карбонила). Введение $H_2O_2$ (0,6 ч. на 1 млн.) сглаживает максимум.

Ю. Буслаев

6Д37. **Учет примесей в реактивах при определении следов фотометрическими методами.** Бланк А. Б. «Ж. аналит. химии», 1960, 15, № 3, 359—361 (рез. англ.).—Для устранения влияния примесей определяемого элемента в реактивах и буферных р-рах, применяемых в спектрофотометрич. анализе, предлагается вести два параллельных опыта с различными навесками анализируемого материала. Истинное содержание определяемого элемента рассчитывают из результатов этих двух опытов. Автор считает, что постановка контрольного (холостого) опыта не всегда целесообразна. А. Бабко

6Д38. **Фотометрическое определение pH при помощи смешанного индикатора.** Селезнев К. А., Шаталина Г. А. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 2, 288—291.—Метод состоит в добавлении этанольного р-ра смешанного индикатора к анализируемому р-ру, фотометрировании полученной окраски и определении pH по предварительно построенному калибровочному графику. Для его построения р-р индикатора (0,04 *г* метилового оранжевого, 0,02 *г* метилового красного, 0,12 *г* о-нафтолфталеина и 0,08 *г* фенолфталеина в 100 *мл* 70%-ного $C_2H_5OH$) смешивают с буферными р-рами, составленными с возрастающим pH (через каждые 0,4 ед.) в интервале pH 3—11 смешением титрованных р-ров $CH_3COOH$ и $NH_4OH$, фотометрируют полученные р-ры при 574 *mμ* в 1-*см* кювете на универсальном фотометре ФМ и строят график зависимости светопоглощения от pH р-ра (кривая имеет нисходящую и восходящую ветви). Для определения pH в анализируемом р-ре используют 5 *мл* последнего и 0,25 *мл* р-ра индикатора. Если после добавления индикатора анализируемый р-р приобретает желтую или красную окраску, то для определения pH пользуются нисходящей частью кривой, в случае синей или зеленой — восходящей частью. Ошибка определения ⩽ 0,4 ед. pH.

А. Зозуля

6Д39. **Люминесцентный анализ и пути его развития.** Константинова-Шлезингер М. А. В сб. «Методы люминесцентн. анализа». Минск, АН БССР, 1960, 8—26.—Обзор. Библ. 154 назв.

6Д40. **Цветные и флуоресцентные реакции с кверцетином.** Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Щербакова З. Ф. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 2, 303—306.—Определена чувствительность флуоресцентных р-ций кверцетина с $Be^{2+}$, $Al^{3+}$, $Ga^{3+}$, $In^{3+}$, $Y^{3+}$, $La^{3+}$, $Zn^{2+}$ и $Mg^{2+}$. В каждом случае установлена оптимальная область pH. Наибольшей чувствительностью обладает р-ция с $Be^{2+}$, протекающая при pH 1—10. Из анионов флуоресцентную р-цию дают лишь $BO_3^{3-}$ и $B_4O_7^{2-}$ при pH 7—11. С $Tl^{3+}$ кверцетин образует фиолетовое соединение, экстрагирующееся хлороформом, пригодное для открытия Tl. Окраска экстракта устойчива 30 мин. Оптимальный pH 3—6. Предельная конц-ия 1 : 100 000. Открываемый минимум 0,01 *γ/мл*. $Tl^+$ предварительно окисляют до $Tl^{3+}$ бромной водой, избыток которой удаляют кипячением. Другие окислители ($MnO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ и $S_2O_8^{2-}$) в этих условиях дают слабую розовую окраску только при конц-ии 1 *мг/мл*. С использованием $Tl^{204}$ установлено, что в хлороформный слой переходит ~50% Tl.

В. Типцова

6Д41. **N : N : N′ : N′ - тетракарбоксиметилпроизводные бензидина как металлфлуоресцентные индикаторы.** Belchez R., Ress D. J., Stephen W. J. N : N : N′ : N′-tetracarboxymethyl derivatives of some benzidines as metallofluorescent indicators. «Talanta», 1960, 4, № 1, 78—79 (англ.; рез. нем., франц.).—Найдено, что при конденсации 3,3′-дизамещенных бензидина с хлорацетатами образуются соединения общего строения

(I). Описаны три производных: *о*-дианизидина ($X = OCH_3$) (Ia), *о*-дифенитидина ($X = OC_2H_5$) (**Iб**) и бензидин-3-3′-дикарбоновой к-ты ($X = COOH$) (**Iв**). **Iа** и **Iб** флуоресцируют при pH 4—10 (максимум флуоресценции при pH 5,5—6), а **Iв** при pH >8 (максимум флуоресценции наблюдается в щел. р-ре). Флуоресценция **Iа** и **Iб** гасится ионами $Cu^{2+}$ и $Hg^{2+}$, а флуоресценция **Iв** — ионами $Ca^{2+}$; предельное разбавление для Cu $2 \cdot 10^6$. При прямом титровании $Cu^{2+}$ (10 *мл* 0,02 *M* р-ра) комплексоном III (II) в присутствии **Iа** и **Iб** наблюдается резкое изменение флуоресценции при pH 4—10; при прямом титровании $Hg^{2+}$ в слабокислой среде происходит менее резкое изменение флуоресценций. Ca можно титровать II по **Iв.** Ряд других металлов можно определять путем титрования избытка **II** солями Cu. А. Бабко

$(HOOCCH_2)_2N-C_6H_3X-C_6H_3X-N(CH_2COOH)_2$ I

**6Д42. Рентгенографические методы анализа.** N e f f H a n s. Röntgenographische Analysenverfahren. «VDI-Zeitschrift», 1960, **102**, № 30, 1433—1437, I (нем.).—Популярная статья.

**6Д43. Современные физические методы анализа.** K i e n i t z H. Moderne physikalische Methoden der Analyse. «Chem.-Ingr-Techn.», 1960, **32**, № 10, 641—650 (нем.; рез. англ., франц.).—Обзорная статья.

**6Д44. Дифференциальный термический анализ с одновременным анализом газа.** M u r p h y C. B., H i l l J. A., S c h a c h e r G. P. Differential thermal analysis and simultaneous gas analysis. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 10, 1374—1375 (англ.).—Сконструирован прибор, позволяющий одновременно со снятием термограммы анализировать выделяющиеся при разложении пробы газы масс-спектрометрич. методом. Прибор применен для изучения дегидратации поливинилхлорида. Ф. Т.

**6Д45. Справочные таблицы по аналитической химии.** А л и м а р и н И. П., У ш а к о в а Н. Н. М., Моск. ун-т, 1960, 55 стр., 1 р. 90 к.

**6Д46. Руководство по стехиометрическим расчетам. Изд. 4-е, перераб. и доп.** Д ж о г л е в Д., Т р е н д а ф и л о в Ч. Ръководство по стехиометрични изчисления. 4. прераб. и доп. изд. София, Техника, 1960, 220 с., ил., 9.60 лв. (болг.)

---

**См. также:** Титриметрия 6Е72. Индикаторная бумага 6Е48. Дифференциальный термич. анализ 6Б406, 6Б407, 6Б436. Экстракция 6Б349, 6Б350, 6Б440—6Б443, 6В57, 6В64. Комплексы 6В36, 6В45, 6В46, 6В50, 6В51, 6В56, 6В67. Хроматография 6Б698—6Б707, 6Е58—6Е69, 6М137. Электрохим. методы 6Б606, 6Б650, 6Б653—6Б660, 6Б666—6Б668, 6Е43, 6Е45—6Е47, 6Е73. Эмиссионная спектроскопия 6Е4, 6Е9. Абсорбционная спектроскопия 6Б249, 6В27, 6Е5, 6Е6, 6Е8, 6Е13. Масс-спектрометрия 6Е30. Рентгеновский анализ 6Б208. Изотопный анализ 6Б358, 6Б359, 6Е57, 6С14, 6С75, 6С79. Газовый анализ 6Б532, 6Б533, 6Е56

## АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы ***Г. И. Кибисов, А. А. Немодрук, Н. Н. Чудинова***

**6Д47. Разделение элементов методом комплексообразовательной хроматографии.** М у з ы к а И. Д., М о л о д ц о в а В. А. «Укр. хим. ж.», 1960, **26**, № 4, 535—539.—Разработан метод очистки р-ров сульфата цинка от $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$ и $Ni^{2+}$, основанный на поглощении примесей адсорбционной колонкой (АК), заполненной слоями чистого угля и его смеси с диметилглиоксимом (I) и ZnO. Анализируемый р-р фильтруют при разрежении через АК диам. 8 *мм* и высотой 25 *см* со скоростью 100 *мл/см²* в час. АК, заполненная смешанным сорбентом из угля и 10% **I**, поглощает из р-ров сульфата цинка соответственно 25,5, 2,4, 1,7 и 15,6 *мг* Cu, Fe, Co и Ni в расчете на 1 *г* угля. С увеличением содержания I сорбция Cu и Ni возрастает, Co — почти не изменяется, а Fe — остается постоянной. Вместе с тем сорбция Fe на АК, заполненной углем + ZnO, возрастает при увеличении содержания ZnO по линейному закону. Ni на такой АК сорбируется в той же мере, что и на чистом угле. На АК, заполненной 4 *г* угля БАУ с размером зерен 0,75 *мм* (нижний слой) и 4 *г* смешанного сорбента из 4 *г* угля + 0,5 *г* I + 0,1 *г* ZnO (верхний слой), авторы выполнили очистку 1860 *мл* р-ра $ZnSO_4$, содержащего 100 *г/л* Zn, 2,5 *мг/л* Fe, 5,0 *мг/л* Cu, 5,0 *мг/л* Co и 7,1 *мг/л* Ni (высота АК 165 *мм*, диам. 14 *мм*, скорость фильтрования 68 *мл/см²* в час). В результате очистки содержание примесей (в *мг/л*) понизилось: Fe до 0,77, Cu до < 0,06, Co до 0,4 и Ni до 0,1. Еще более эффективная очистка достигнута на аналогичной АК, сорбент которой приготовлен на основе молотого угля ОУ (нижний слой весом 5 *г*) и смеси 10 *г* угля, 3 *г* I и 0,5 *г* ZnO (верхний слой); кроме того, АК пропитывалась 50,3 *мг* диэтилдитиокарбамината Na. pH исходного р-ра 3,9, фильтрата 4,5. В фильтрате Ni и Cu не обнаружены хим. методами, а содержание Fe составляло 0,2 *мг/л*. Н. Полянский

**6Д48. Анализ кислот методом хроматографии на бумаге (метод горизонтальной миграции). Часть VII.** M o h a n R a o V. K. Paper chromatographic analysis of acids (horizontal migration method). Part VII. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, **BC 19**, № 7, B265—B267 (англ.).—Определены значения $R_f$ для $AsO_4^{3-}$, $CrO_4^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$; $Fe(CN)_6^{2-}$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $SCN^-$, галогенид- и оксигалогенид-ионов в 6 р-рителях: *н*-бутанол — аммиак, *н*-бутанол — пиридин — вода — аммиак, этанол — аммиак — вода, 2,6-лутидин — вода, коллидин — вода и *н*-пропанол — аммиак (последние 3 р-рителя применены впервые для разделения неорганич. анионов). Хроматографирование проводили на бумажных дисках (диам. 15 *см*), изготовленных из Ватмана № 1, при 30° или 35° ± 1°. Установлено, что присутствие воды влияет на величины $R_f$ в 2,6-лутидине; удовлетворительные результаты получены в 70%-ном водн. 2,6-лутидине. Насыщ. водой коллидин использован для разделения оксигалогенид-ионов. Изменение pH почти не влияет на величины $R_f$ для $NO_3^-$ и $Cl^-$. В присутствии $NH_4^+$ и Li значения $R_f$ для $Cl^-$ выше, чем в присутствии Na и K. Часть VI см. РЖХим, 1961, 2Д162. В. Натальина

**6Д49. Разделение и открытие кальция, стронция и бария.** P o s s i d o n i d e A l b i n a t i J u l i a F. Separación e identificación de calcio, estroncio y bario. «An. Asoc. quim. argent.», 1959, **47**, № 4, 275—292 (исп.; рез. англ.).—Описан метод разделения и последующего открытия Ca, Sr и Ba при соотношении компонентов > 1 : 100. Ca экстрагируют в форме $Ca(NO_3)_2$ р-ром $HNO_3$ (уд. в. 1,42). Sr в форме $SrCl_2$ (совместно с $CaCl_2$) растворяют в безводн. $C_2H_5OH$ и после испарения р-рителя осаждают в форме $Sr(NO_3)_2$, нерастворимого в $HNO_3$. Ba отделяют от больших кол-в Sr переосаждением хромата. Ca открывают в виде $CaCrO_4$, Sr и Ba — в виде хроматов. Метод пригоден для открытия 5 γ Ba в присутствии 2000 γ Sr. Для отделения р-ров от осадков использована спец. фильтрующая пипетка (приведена схема). Т. Леви

**6Д50. Разделение редкоземельных элементов при помощи ионообменных смол. Сообщение IV. Разделение элементов иттриевой группы в ксенотимовой руде.** Н и с и Т о м о т а, Ф у д з и в а р а И т и р о. «Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ.», 1959, **16**, 37—38 (японск.).—Ксенотимовую руду, измельченную до 50 меш, сплавляют в Ni-тигле с NaOH, плав выщелачивают водой, осадок гидроокисей

растворяют в HCl, отделяют редкоземельные элементы (РЗЭ) осаждением посредством $H_2C_2O_4$ в кислом р-ре и прокаливают их до окислов. Полученный остаток растворяют в HCl и р-р пропускают через катионообменную колонку высотой 59 *см* и диам. 4 *см*, заполненную смолой Дауэкс 50 × 4 с размером зерен 50—100 меш. Сорбированные смолой РЗЭ вымывают 0,1 *M* р-рами лимонной к-ты (по 1 *л*), нейтрализованными посредством $NH_4OH$ до pH 3,4 и 3,3. Полученные фракции нейтрализуют р-ром HCl, осаждают РЗЭ в виде оксалатов, прокаливают и взвешивают в виде окислов. Данным методом РЗЭ вымываются в последовательности: Yb, Tu, Er, Ho, Dy, Y, причем полученные окислы РЗЭ не являются спектрально чистыми и содержат окислы других РЗЭ Y-группы. Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 13, 51637. А. Петренко

6Д51. **Применение органических растворителей в качестве элюэнтов при катионном обмене. II. О возможности селективного элюирования лантанидов.** Dema I., Dumitru M., Gird E., Gainar E., Rusi A., Spiridon St., Sabau C., Constantinescu O., Ionescu S. Contributii la utilizarea solventilor organici ca agenti eluanti in schimbul cationic. II. Asupra posibilita tilor de elutie selectiva a lantanidelor. «Studii si cerce tari fiz. Acad. RPR», 1960, **11**, № 2, 397—405 (рум.; рез. русск., франц.).—Для разделения редкоземельных элементов в качестве элюирующего р-ра использованы смеси HCl и ацетона; после отгонки органич. р-рителя остаются водн. р-ры хлоридов десорбированных элементов. Метод использован для разделения смесей La — Ce — Pr — Nd, Sm — Eu — Gd, Tb — Dy — Ho — Er и Yb — Lu при комнатной т-ре. Предлагаемый метод не требует строгого контроля pH и т-ры. Н. Полянский

6Д52. **Применение уксусной кислоты при хроматографическом разделении иттрия и церия.** Субботина А. И. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 1, 30—32.—Метод основан на поглощении разделяемой смеси H-формой смолы КУ-2 из солянокислых р-ров и последующем элюировании компонентов ацетатными буферными смесями (АБС). Анализируемый р-р с pH 2,0 вводят в колонку (КЛ), заполненную смолой КУ-2 диам. 15 *мм* и длиной 220 *мм*. После промывания КЛ водой до отрицательной р-ции на $Cl^-$ пропускают элюирующие АБС с конц-ией $CH_3COOH$ (I) 1,0—1,5 *моль/л* и pH 4—5. При конц-ии I 1,5 *моль/л* и pH 4,4 разделение не наблюдается, а при pH 4,1 и 4,2 имеет место перекрывание кривых элюирования. При промывании КЛ 1,0 н. р-ром I с pH 4,4 происходит довольно четкое разделение смеси, но с повышением pH до 4,6—4,8 четкость уменьшается. При использовании 1,25 н. I раздельное вымывание компонентов наблюдается при pH 4,3. При изменении конц-ии I от 1,5 до 1,0 н. объем АБС, необходимый для осуществления десорбции Y и Ce, увеличивается в ~ раза. Во всех случаях вымывается сначала Y, а затем Ce. Н. Полянский

6Д53. **Разделение и определение ниобия и тантала при помощи акридина.** Wakamatsu Shigeo. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, **9**, № 6, 507—511 (японск.; рез. англ.).—К р-ру, содержащему Nb, добавляют 25 *мл* конц. HCl, 25 *мл* 50%-ного $NH_4SCN$, разбавляют водой до конц-ии HCl 2 *моль/л*, вводят 10 *мл* 5%-ного этанольного р-ра акридина (I) и выдерживают 30 мин. при т-ре < 30° (для полного осаждения Nb). Осадок фильтруют, промывают р-ром, содержащим на 1 *л* разб. HCl (1 : 9) 100 *мл* 50%-ного $NH_4SCN$, и прокаливают при 900°. Аналогичным путем количественно осаждают Ta. Такая же обработка р-ра, содержащего Nb и Ta, после добавления 15 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$ приводит к колич. осаждению Ta; Nb остается в р-ре. Таким образом, однократным осаждением достигается почти полное отделение Ta от Nb. Для более полного отделения производят переосаждение. Для этого акридинат Ta растворяют в смеси 25 *мл* конц. HCl, 5 *мл* 3%-ной $H_2O_2$ и 80 *мл* воды, при нагревании до < 60°. К р-ру добавляют 15 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$, охлаждают до 30°, вводят 25 *мл* 50%-ного р-ра $NH_4SCN$ и 10 *мл* р-ра I. Полученный осадок отделяют и промывают как указано выше. Не мешают: $Fe^{2+}$, V(4+), $Cr^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Al^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Sb^{5+}$, $Sn^{4+}$, $Ti^{4+}$ и др. Мешают: $Fe^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Co^{2+}$, V(5+), Mo(5+), Mo(6+), Cr(6+), W(6+) и $Cu^{2+}$. В. Лукьянов

6Д54. **Разделение урана и тория на хроматографической колонке.** Петров А. М., Коршунов И. А., Сидоров В. А. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 1, 24—29.—Метод основан на избирательном извлечении одного из компонентов анализируемой смеси катионитом КУ-1 или анионитом АВ-16 и последующем вымывании поглощенного иона соответствующими р-рами. Cl-формы анионитов ЭДЭ-10П и АВ-16 практически не поглощают Th из сернокислых р-ров с конц-ией $H_2SO_4$ 0,005—0,2 *M*, но количественно извлекают U; емкость поглощения U анионитом АВ-16 больше, чем смолой ЭДЭ-10П. Для выполнения разделения анализируемый р-р (0,01 *M* по $H_2SO_4$) пропускают со скоростью 0,5 *мл/мин* через колонку (Кл) с 0,5 *г* АВ-16, контролируя содержание Th в фильтрате по активности $UX_1$. Для вымывания сорбированного U на 99% достаточно пропустить через Кл 55 *мл* 0,8 н. HCl, которая одновременно переводит АВ-16 в Cl-форму, подготавливая Кл к дальнейшей работе. Катиониты КУ-1 и КУ-2 в H-форме избирательно поглощают Th из ацетатных буферных смесей (АБС), причем емкость поглощения изменяется с pH АБС по кривой с максимумом, находящимся при pH 4,2. Из АБС с pH 4,2 U почти не сорбируется КУ-1. Для выполнения разделения АБС, содержащую U и Th, с pH 4,2 пропускают через Кл со скоростью 0,5 *мл/мин* с 0,5 *г* КУ-1. Поглощенное смолой небольшое кол-во U вымывается пропусканием 35 *мл* АБС с pH 5,37. Затем десорбируют Th, пропуская через Кл 4 н. HCl со скоростью 0,3 *мл/мин*. Для определения U используют метод, основанный на колориметрировании р-ров $(UO_2)_2$ $[Fe(CN)_6]$ при pH 1,24—1,42. Н. Полянский

6Д55. **Отделение радиокобальта от никеля.** Mills R., Vernon M. J. Separation of radiocobalt from nickel. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 4, 388—390 (англ.; рез. франц., нем.).—Проверен классич. метод отделения Co от Ni осаждением Co в виде кобальтинитрита. Установлено, что если отделение проводить при комнатной т-ре, то для полного осаждения Co (⩾ 99%) достаточно р-р с осадком выдержать в течение 45 мин. Метод применен для выделения некоторых короткоживущих изотопов Co. Э. Чудинов

6Д56. **Разделение ксенона и криптона с помощью газовой хроматографии.** Koch R. C., Grandy G. L. Xenon — krypton separation by gas chromatography. «Nucleonics», 1960, 18, № 7, 76, 78, 80 (англ.).—Для разделения смесей радиоактивных Xe и Kr использован метод газовой хроматографии при т-рах 0° и 21° на колонках длиной 15 и 40 *см* и диам. 1 *см*, заполненных активированным углем (АУ) (40—50 меш), с предварительным улавливанием (или без улавливания) Xe и Kr из потока газа на АУ при —80°. Газ-носитель He пропускают со скоростью 0,6 или 1,6 *л/мин* (соответственно т-рам 0° и 21°) под давл. 1,06 *ата*. Установлено, что степень разделения Xe и Kr возрастает с уменьшением т-ры колонки, скорости потока He и увеличением длины колонки. Б. Колоколов

6Д57. **Новый метод качественного анализа катионов при помощи хроматографии на бумаге.** Белан Миленко Б., Радивојевић Живот М., Нов начин за квалитативну анализу катјона помоћу хроматографије на хартији. «Гласник хем. друштва»,

1958—1959, 23—24, № 3—4, 179—183 (сербо-хорв.; рез. англ.).—При открытии катионов сначала проводят разделение их обычным способом на 5 аналитич. групп. Хлориды 1-й группы (Ag, Pb, Hg и Tl) восстанавливают Zn-пылью, растворяют в $HNO_3$ и хроматографируют, используя в качестве р-рителя смесь 60 *мл* $CH_3OH$ с 40 *мл* 11 н. $HNO_3$; хроматограммы проявляют р-ром $(NH_4)_2S$. Сульфиды 2-й группы (Cu, Bi, Cd, Hg, Pb, As, Sn и Sb) растворяют в царской водке и получают двумерные хроматограммы, используя в качестве р-рителей сначала смесь 82 *мл* изобутилового спирта, 3 *мл* конц. HCl и 15 *мл* воды, а затем смесь 60 *мл* пиридина и 40 *мл* воды; хроматограммы проявляют газообразным $H_2S$ и р-ром $AgNO_3$. Аналогично разделяют элементы 3-й группы (Fe, Al, Cr, Ni, Co, Mn, U и Zn), используя в качестве р-рителей сначала смесь 90 *мл* ацетона с 10 *мл* 6 н. HCl, а затем смесь 75 *мл* $CH_3COOH$ с 25 *мл* метанола; хроматограммы проявляют салицилальдоксимом, диметилглиоксимом, дитизоном и ализарином. При анализе катионов 4-й и 5-й групп (Ba, Sr, Ca, Mg, Li, Na, K, Rb и Cs) удаляют $NH_4^+$ прокаливанием, остаток растворяют в HCl и хроматографируют, применяя сначала смесь 87 *мл* этанола с 13 *мл* воды, а затем фенол, насыщенный водой ($SO_4^{2-}$ удаляют прибавлением 1%-ного р-ра $BaCl_2$). Хроматограммы проявляют р-рами $AgNO_3$ и $(NH_4)_2S$. Н. Туркевич

6Д58. **Определение небольших количеств серебра и ртути при помощи тиофлуоресцеина.** Wroński Mieczysław. Oznaczanie małych ilości srebra i rtęci za pomocą tiofluoresceiny. «Chem. analit. (Polska)», 1960, 5, № 2, 289—291 (польск.; рез. нем.).—Описано определение $Ag^+$ и $Hg^{2+}$ титрованием $\sim 10^{-4}$ н. р-ром тиофлуоресцеина (I) ($\sim 5$ *мг* I в 100 *мл* 2%-ного р-ра этаноламина). Маскирование $Hg^{2+}$ производят аллиловым спиртом и комплексоном III. К пробе, содержащей по 0,005—0,2 *мг* $Ag^+$ и $Hg^{2+}$, прибавляют 5 *мл* 1 н. $NH_4OH$, разбавляют водой до 50 *мл* и титруют р-ром I до появления синей окраски. Ко второй пробе прибавляют 0,3 *мл* аллилового спирта, затем через 5 мин. 1 *мл* 0,1 н. р-ра комплексона III и 5 *мл* 1 н. $NH_4OH$, разбавляют водой до 50 *мл* и титруют $Ag^+$ р-ром I. Ошибка составляет $\sim 3\%$. Определению мешают $Au^{3+}$, $Au^+$, $Cu^{2+}$, $Cu^+$ и $Tl^+$. Н. Туркевич

6Д59. **Спектрофотометрическое определение бериллия и циркония с применением хромотропа-2С.** Majumdar A. K., Savariar C. P. Spectrophotometric determination of beryllium and zirconium using chromotrope-2C. «Z. analyt. Chem.», 1960, 176, № 3, 170—174 (англ.).—*о*-Карбоксифенилазохромотроповая к-та (хромотроп-2С) (I) реагирует с $Be^{2+}$ или $Zr^{4+}$ с образованием красновато-фиолетовых комплексов с мол. отношением I : Be (Zr) = 1 : 1. Оптимальный pH для развития окраски комплекса Be равен 6 (уротропиновый буферный р-р), а комплекса Zr —1,5. Максимум светопоглощения обоих комплексов лежит при 580 *мμ*, но фотометрировать лучше при 590 *мμ*, где разность поглощений комплекса и реагента больше. Мол. коэф. светопоглощения комплексов Be и Zr равны 13 480 и 3363 соответственно. Р-ры подчиняются закону Бера в пределах конц-ий для Be 0,025—0,375, для Zr 2—12 *γ/мл*. Оптимальные пределы конц-ий для фотометрирования составляют: Be 0,125—0,375, Zr 4—12 *γ/мл*. Р-р комплекса Be устойчив $\sim 15$ мин., а комплекса Zr — 4 часа. Zr фотометрируют с добавлением желатины. I применяют в виде 0,05%-ного р-ра в бидистилляте с добавлением нескольких *мл* метанола (против зацветания). Определению Be и Zr мешают: $TiO^{2+}$, $Th^{4+}$, $Co^{3+}$, $Ce^{4+}$, $Sn^{2+}$, $Sn^{4+}$, $UO_2^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, $Bi^{3+}$, $PO_4^{3-}$, $F^-$, $C_2O_4^{2-}$, $C_6H_5O_7^{3-}$, $S_2O_3^{2-}$, $VO_3^-$, $MoO_4^{2-}$, $WO_4^{2-}$ и $CH_3COO^-$. В. Лукьянов

6Д60. **Определение свинца и цинка в свинцово-оловянных сплавах электролизом при контролируемом потенциале.** Alfonsi B. Determination of lead and tin in lead-tin solderalloys by controlled-potential electrolysis. «Analyt. chim. acta», 1960, 23, № 4, 375—380 (англ.; рез. франц.).—Метод основан на выделении Pb на омедненных Pt-электродах при —0,65 *в* (относительно насыщ. к. э.) из р-ра, содержащего HCl и винную к-ту (при pH 7,2—8,5 в начале электролиза и 4,8—5,3 в конце его). Sn выделяют при том же потенциале после определения Pb из того же р-ра, подкисленного HCl. Следовые кол-ва Cu, Ag и Bi следует удалять. К пробе (1 *г*) прибавляют 2 *г* $K_2S_2O_7$ и 15 *мл* конц. $H_2SO_4$, упаривают до 6—8 *мл*, охлаждают, медленно вводят 25 *мл* HCl (1 : 3), 10—12 капель 5%-ного р-ра $KMnO_4$, р-р 8 *г* винной к-ты в 25 *мл* воды, конц. $NH_4OH$ до полного растворения $PbSO_4$ и сверх этого еще небольшой избыток, после чего прибавляют 2 *г* янтарной к-ты и 1 *г* $N_2H_4 \cdot 2HCl$. В случае появления осадка вновь прибавляют $NH_4OH$ до растворения осадка, устанавливают необходимое значение pH и подвергают р-р электролизу, задавая вначале потенциал, при котором сила тока $i$ составляет 0,3—0,4 *а*, а затем увеличивая его до —0,65 *в*. Электролиз ведут до $i < 0{,}01$ *а*, затем прибавляют к р-ру HCl (1 : 1) до pH 5 (по индикаторной бумаге), если при этом $i$ возрастает, ее уменьшают, устанавливая более положительный потенциал, затем снова увеличивают потенциал катода до —0,65 *в* и ведут электролиз до $i = 0{,}01$ *а*. Электрод выдерживают при миним. значении $i$ 15—20 мин., промывают водой (содержащей 1 каплю $NH_4OH$), высушивают и взвешивают. К р-ру, оставшемуся после выделения Pb, прибавляют 30 *мл* конц. HCl, 0,2 *г* $N_2H_4 \cdot 2HCl$ и ведут электролиз, регулируя потенциал так, чтобы $i$ была $< 1$ *а*. После того как ток начнет падать, устанавливают потенциал катода —0,65 *в*, продолжают электролиз до $i$, равного 0,06—0,03 *а*, выжидают еще 15 мин., промывают осадок Sn так же, как и Pb, высушивают и взвешивают. Продолжительность определения $\sim 3$ час. Метод пригоден для определения Pb в любых сплавах на основе Pb, при этом содержание Cu + Bi + Ag определяют отдельно (РЖХим, 1960, № 18, 73044) и вычитают из результатов, полученных для Pb. В. Миркин

6Д61. **Последовательное комплексонометрическое определение тория и суммы редких земель.** Черняхов Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 8, 921—924.—Изучено применение трех индикаторов — ксиленолового оранжевого (I), ализарина S (II) и арсеназо (III) — для последовательного комплексонометрич. определения Th и суммы окислов редкоземельных элементов (РЗЭ). Наилучшие результаты получены при использовании I. Титрование Th в присутствии РЗЭ следует проводить при pH $\leqslant 2{,}2$ (при этом pH РЗЭ не титруются). Определению Th при pH 1,5—1,6 не мешает десятикратный избыток РЗЭ, но мешают даже микроколичества $Fe^{3+}$ (мешающее влияние устраняют прибавлением аскорбиновой к-ты), $Fe^{2+}$ (> 10 *мг*) и $PO_4^{3-}$. РЗЭ титруют в горячем ацетатном буферном р-ре при pH 4,5, восстановив предварительно $Ce^{4+}$ аскорбиновой к-той и прибавив сульфосалициловую к-ту для предотвращения гидролиза Th. Четкость перехода окраски индикатора улучшается при добавлении метиленового голубого. Th не мешает определению РЗЭ при содержании его < 70 *мг* на 150 *мл*. Мешают $Mn^{2+}$, Al (> 3 *мг*), $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Nb^{5+}$ и $Ti^{4+}$. Титрование Th с II менее удобно. Определению Th с этим индикатором мешают даже следовые кол-ва Fe и Al (в р-ре, содержащем сульфосалициловую к-ту, допустимо присутствие 2 *мг* Al), $Fe^{2+}$ (> 10 *мг*), $Mn^{2+}$ (> 3 *мг*) и Nb. При титровании РЗЭ с II в присутствии >30 *мг* Th переход окраски индикатора резко ухудшается. Титрование Th с III при pH 1,6 (в присутствии аскорбиновой и сульфосалициловой к-т) дает хорошие результаты как в отсутствие, так и при наличии РЗЭ. При титровании РЗЭ с III в присутствии Th не получено

удовлетворительных результатов ни при каком значении pH (в интервале 4,5—5,5) вследствие блокирования индикатора торием. Выполнять последовательное титрование Th и РЗЭ, используя **III**, нельзя.

В. Лукьянов

6Д62. **Титрование солей ртути и никеля растворами цистеина.** Wroński Mieczysław. Miareczkowanie soli rtęci i niklu roztworem cysteiny. «Chem. analit.» (Polska), 1960, **5**, № 3, 511—512 (польск.).—Описан новый титриметрич. метод определения цистеина (I) солями $Hg^{2+}$, а также методы определения $Hg^{2+}$ и $Ni^{2+}$ титрованием р-рами **I**. Для определения **I** к анализируемому р-ру (содержащему 1—70 *мг* I) прибавляют 5 *мл* 1 н. NaOH, 0,2 *мл* 0,1%-ного этанольного р-ра дитизона (индикатор), разбавляют водой до $\sim$100 *мл* и титруют 0,005—0,05 *М* р-ром *о*-оксибензоата $Hg^{2+}$ или $Hg(NO_3)_2$ до перехода желтой окраски р-ра в красную. Ошибка определения (в зависимости от кол-ва I) составляет 0,2—1,0%. Для определения $Hg^{2+}$ анализируемый р-р (содержащий $\leqslant$ 50 *мг* Hg) разбавляют водой до $\sim$100 *мл*, прибавляют 5 *мл* 1 н. $NH_4OH$, 5 *мл* 3%-ного р-ра $Na_2S$, 1 *мл* 0,1%-ного р-ра тиофлуоресцеина (индикатор) в 0,2 н. $NH_4OH$ и титруют 0,03 н. р-ром **I** в 0,1 н. $H_2SO_4$ до появления устойчивой голубой окраски. Определение Ni проводят в тех же условиях, применяя в качестве индикатора р-р тиофлуоресцеина, предварительно обесцвеченный р-ром *о*-оксибензоата $Hg^{2+}$. Ошибка определения Hg и Ni составляет $\sim$0,2%. Присутствие NaCl и $Na_2SO_4$ даже в больших конц-иях определению не мешает.

А. Немодрук

6Д63. **Спектры поглощения никеля и кобальта в близкой инфракрасной области.** Mamiya Masato. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, **9**, № 7, 609—612 (японск.; рез. англ.).—Описаны спектры поглощения в области 1000—1380 *mμ* водн. р-ров (или р-ров в $D_2O$) $MX_2$, где M = Ni и Co, X = Cl, $NO_3$, $^1/_2$ $SO_4$ и $ClO_4$. В отличие от солей других металлов, в спектрах р-ров солей M обнаружены полосы поглощения. В указанной области спектра для всех $MX_2$ удовлетворительно соблюдается закон Бера, что может быть использовано для спектрофотометрич. определения M. Приведены спектрофотометрич. характеристики (положение максимумов светопоглощения, мол. коэф. поглощения) для р-ров солей $MX_2$, полученные на спектрофотометре типа Cary 14-M при толщине поглощающего слоя 10 *мм*. Миним. определяемые кол-ва M в указанной выше последовательности X составляют (*г* на 100 *мл* р-ра): Ni 0,135, 0,136, 0,138 и 0,135, Co 0,212, 0,227, 0,238 и 0,215.

Ю. Харитонов

6Д64. **Микрогетерометрическое определение платины, палладия и золота посредством папаверина.** Bobtelsky Mordechai (Max), Cohen Maurice Mosche. The micro-heterometric determination of platinum, palladium and gold with papaverine. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 1, 42—56 (англ.; рез. франц., нем.).—Изучено изменение светопоглощения при р-циях образования труднорастворимых соединений папаверина (I) с галогенокислотами, образуемыми $Pt^{4+}$, $Pd^{2+}$ и $Au^{3+}$. Показано, что р-ции с I более чувствительны, чем р-ции с фенантролином. Высказано предположение, что это обусловлено наличием только одного пиридинового азота в **I**. Приведены кривые и таблицы гетерометрич. (турбидиметрич.) титрования посредством I р-ров $H_2PtCl_6$, $PdCl_2$ и $HAuCl_4$ в присутствии различных добавок к-т и солей. Кривые характеризуются несколькими изломами; для расчетов рекомендуется пользоваться последним перегибом. Обсуждена возможность определения Pt, Pd и Au при их совместном присутствии. Предложены различные возможные структуры образующихся при титровании соединений; в конечной точке титрования образуются соединения с соотношением M : I = 1 : 2. Описаны различные варианты титрования 0,3—0,5 *мг* металлов. Титрование Pt рекомендуется проводить в азотнокис-лой среде в присутствии $SCN^-$, Pd — в присутстви $SCN^-$ как в азотнокислой среде, так и в ацетатно буферном р-ре; Au — в азотнокислой среде в прису ствии $Br^-$ или $J^-$, а также при pH 7 в присутствии J- Описан ряд вариантов анализа смесей с применение условий, когда титруется только один или два ком понента. Возможно также обратное определение — титрование I р-рами Pd или Au в азотнокислой сред в присутствии роданидов.

А. Бабк

6Д65. **Улучшенный пламеннофотометрический ме тод определения бария и сульфата.** Cullum D. C Thomas D. B. The flamephotometric determinatio of barium and sulphate: an improved technique. «Ana lyst», 1960, 85, № 1014, 688—689 (англ.).—При опре делении $SO_4^{2-}$ ранее описанным методом (РЖХим 1959, № 15, 53192) целесообразно суспендировани осадка $BaSO_4$ в р-ре крахмала перед фотометрирова нием заменить растворением его в р-ре этиленди аминтетраацетата аммония (I). Для получения I 5 этилендиаминтетрауксусной к-ты растворяют в 100 *м* воды, прибавляют 50 *мл* р-ра $NH_4OH$ (уд. в. 0,880 и разбавляют водой до 500 *мл*. Осадок $BaSO_4$, полу ченный осаждением 5—10 *мг* $SO_4^{2-}$ 1%-ным р-ро $BaCl_2$ (5 *мл*), после отделения центрифугированием промывания водой растворяют в 10 *мл* р-ра I и фото метрируют.

Н. Полуэкто

6Д66. **Косвенный фотометрический метод определе ния сульфидов и цианидов с помощью тиофлуоре цеина.** Wroński Mieczysław. Pośrednie kolory metryczne oznaczanie siarczków i cyjanków za pomoc tiofluoresceiny. «Chem. analit.» (Polska), 1960, **5**, № 3 457—460 (польск.; рез. англ.).—Разработан косвенны фотометрич. метод определения малых кол-в сульфи и цианидионов, основанный на применении в качеств реагента тиофлуоресцеинового комплекса Ag, р-ры ко торого в присутствии $H_2S$ или HCN из бесцветных ст новятся голубыми (в результате образования $Ag_2S$ ил AgCN и свободного тиофлуоресцеина, обладающег интенсивной голубой окраской). К 5 *мл* анализиру мого р-ра (содержащего 0,2—2γ $H_2S$ или 1—7 γ HCN прибавляют 5 *мл* р-ра тиофлуоресцеинового компле кса Ag (для его приготовления к 50 *мл* $2 \cdot 10^{-4}$ M $AgNO_3$ прибавляют 0,1%-ный р-р тиофлуоресцеина 0,1 н. $NH_4OH$ до появления слабой голубой окраски вводят 20 *мл* 1 н. $NH_4OH$ и разбавляют водой д 500 *мл*), воду до 12—25 *мл* и через 2 мин. фотометри руют, применяя контрольный р-р в качестве р-р сравнения. Содержание $H_2S$ или HCN находят по со ответствующему калибровочному графику. В случа одновременного присутствия $H_2S$ и HCN к окрашен ному р-ру после фотометрирования прибавляю 1 каплю 37%-ного р-ра формальдегида (для связыва ния HCN) и через 10 мин. снова фотометрируют. По следнее значение оптич. плотности соответствует со держанию $H_2S$, а их разность — содержанию HCN При определении 0,2—0,5 γ $H_2S$ или 1—2 γ HCN ошиб ка $\leqslant$ 25%, для больших кол-в она < 10%.

А. Н

6Д67. **Новая цветная реакция на ионы щелочн металлов.** Critchfield F. E., Johnson J. B A new colour reaction for alkali metal ions. «Talanta» 1960, **5**, № 1, 58—61 (англ.; рез. нем., франц.).—Уста новлено, что как лимонная к-та, так и *цис*-аконито вый ангидрид при нагревании в уксусном ангидри реагируют с ионами щел. металлов, образуя окрашен ные комплексы (максимум светопоглощения пр 560 *μм*), пригодные для спектрофотометрич. опреде ления K и Na. Р-ция с Li не доходит до конца, и зако Бера не соблюдается. Ca, $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ р-цию не вступают: $Fe^{3+}$ препятствует развитию окра ки и его влияние устраняют путем связывания в ком плекс с ацетилацетоном. При определении щел. ме таллов в три цилиндра на 25 *мл* с притертыми про ками вводят по 0,3 *мг* 2,5%-ного р-ра лимонной к-т

в ацетилацетоне. Один цилиндр используют в качестве р-ра сравнения, а в два других вводят р-р пробы (с содержанием $< 0{,}5$ μ моля иона щел. металла) в уксусном ангидриде. Содержимое каждого цилиндра разбавляют до 5 *мл* уксусным ангидридом, прибавляют по 5 *мл* толуола, перемешивают, нагревают на паровой бане при 98° в течение 25 мин. по охлаждении до комнатной т-ры спектрофотометрируют при 560 *m*μ в 1-*см* кюветах. Мешают: вода ($> 0{,}03$ *г*), уксусная к-та ($> 0{,}1$ *г*), метанол ($> 0{,}05$ *г*), фосфорная к-та ($> 40$ γ) и третичные амины ($> 1$ γ).

В. Лукьянов

**6Д68. Пламенноспектрофотометрическое определение лития в литиевых минералах.** Kassner James L., Benson Virgil M., Creitz Ellis E. Flame spectrophotometric determination of lithium in lithium minerals. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 9, 1151—1153 (англ.).—Пробу минерала, содержащую 10—20 *мг* $Li_2O$, обрабатывают смесью 10 *мл* конц. $HNO_3$, 10 *мл* HF и 5 *мл* 62%-ного р-ра $HClO_4$, выпаривают до появления дыма $HClO_4$, добавляют 5 *мл* HF и снова выпаривают (добавление HF и выпаривание повторяют еще 2 раза). Остаток растворяют при нагревании в 30—40 *мл* воды, прибавляют 25 *мл* буферного р-ра с pH 3,68 (1 *М* по лимонной к-те и цитрату аммония), разбавляют водой до 250 *мл* и фотометрируют с помощью спектрофотометра для пламени Бекман DU (водородно-кислородное пламя) при 671 *m*μ. Стандартные р-ры содержат 0,5—50 γ/*мл* Li и 10 об.% буферной смеси. Большинство металлов, присутствующих в минералах (Na, K, Ba, Ca, Mn, Mg, Al, Fe, Cr), не влияет на точность определения Li (коэф. вариации 0,5—2,2%). В присутствии $Be^{2+}$ (1 *мг/мл*) результаты определения Li (30 γ/*мл*) завышены на 14%.

Н. Полуэктов

**6Д69. Определение малых количеств натрия и калия методом нейтронной активации.** Adamski Lesław, Bożyk Jacek, Józefowicz Krystyna. Oznaczanie małych ilości sodu i potasu metodą aktywacji neutronowej. «Nukleonika», 1960, **5**, № 6, 317—327 (польск.; рез. русск., англ.).—Для определения малых кол-в Na и K применен метод, основанный на облучении анализируемой пробы тепловыми нейтронами, в результате которого по р-ции (*n*, γ) из $Na^{23}$ и $K^{41}$ образуются радиоактивные $Na^{24}$ и $K^{42}$. Измерением интенсивности β-излучения образовавшихся радиоактивных изотопов и по γ-спектрам рассчитывают содержание Na и K в анализируемой пробе. Метод применен для определения примесей Na и K в соляной к-те, полученной из KCl методом ионного обмена. Анализируемую пробу к-ты и набор соответствующих эталонов (по 0,4—0,5 *г*) помещают в полиэтиленовые ампулы (диам. 5 *мм*, высота 50 *мм*) и облучают в реакторе потоком тепловых нейтронов ($10^{12}$ *нейтрон*/*см*$^2$*сек*) в течение 10 час., после чего оставляют на 10 час. (для устранения активности, обусловленной присутствием короткоживущих изотопов). Для получения более точных данных одновременно облучают пустую ампулу, активность которой принимают в качестве фона. Облученные образцы непосредственно в ампулах помещают в камеру сцинтилляционного счетчика. Измерения проводились на установке типа ЛАС (советского произ-ва) с одноканальным амплитудным анализатором. Энергию β-излучения измеряют по поглощению β-частиц. Для расчета содержания Na и K используют линии γ-спектра с энергией 1,38 и 1,53 *Мэв* соответственно. Чувствительность определения Na составляет $10^{-7}$ *г*, для K $10^{-8}$ *г*. Средняя ошибка определения $< 20\%$.

А. Немодрук

**6Д70. Быстрый пламеннофотометрический метод определения окислов натрия и калия в различных огнеупорах.** Konopicky K., Schmidt W. Ein flammenphotometrisches Schnellverfahren zur Bestimmung von $Na_2O$ und $K_2O$ in verschiedenen feuerfesten Materialien. «Ber. Dtsch. keram. Ges.», 1960, **37**, № 8, 368—371 (нем.; рез. англ., франц.).—Метод основан на быстром (1—14 мин.) извлечении $Na_2O$ и $K_2O$ из огнеупоров (за исключением корунда) 40%-ной HF. Полученный р-р фотометрируют без отделения осадка при использовании комбинированной горелки распылителя для водородно-кислородного пламени с широким просветом капилляра (0,5 *мм*). Добавление 4%-ного *н*-бутанола (I) устраняет мешающее влияние ряда посторонних элементов, однако при этом необходима подача в горелку 4-кратного избытка $H_2$. При уменьшении подачи $H_2$ до соотношения $H_2 : O_2 = 2 : 1$ влияние посторонних элементов увеличивается. Описанный метод извлечения применим также для определения $Na_2O$ и $K_2O$ в Cr-, Fe- и Mn-рудах. К 250 *мг* пробы в Pt-чашке или стакане из пластмассы прибавляют 20 *мл* 40%-ной HF и выдерживают 20 мин. при периодич. помешивании (трудно разлагаемые пробы нагревают до 60°). Смесь переносят в мерный пластмассовый цилиндр емк. 100 *мл*, прибавляют 4 *мл* 4%-ного **I**, разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют, используя спектрофотометр для пламени Бекман DU (возможно использование фотометра со светофильтрами). Стандартные р-ры содержат HF и **I** в тех же конц-иях, что и анализируемый р-р; конц-ии K и Na (в пересчете на $K_2O$ и $Na_2O$) составляют до 125 и 25 γ/*мл* соответственно (при определении до 5% $K_2O$ и 1% $Na_2O$). 15 определений K и Na можно произвести в течение 35 мин. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других методов.

Н. Полуэктов

**6Д71. Быстрый метод определения калия в виде кобальтинитрита.** Ким Хен Нак, Ли Хен Нам. «Хвахак как хвахак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти», 1960, **4**, № 3, 34—38 (кор.)

**6Д72. Применение радиометрического метода определения калия в производственном контроле.** Martínek Karel, Gottfried Jaroslav. Radiometrické stanovení draslíku v provozní kontrole. «Chem. průmysl», 1960, **10**, № 10, 529—530 (чешск.; рез. русск., англ.).—Описано практич. использование радиометрич. метода определения K, в частности, в произ-ве контактной ванадиевой массы и перманганата калия.

Резюме авторов

**6Д73. Определение ионов металлов в растворах с помощью тиоацетамида и этилендиаминтетрауксусной кислоты. II. Определение меди.** Krijn G. C., Rouws C. J. J., Boef G. Den. Determination of metal ions by means of TAA and EDTA. II. Determination of copper. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 2, 186—188 (англ.; рез. франц., нем.).—Разработан спектрофотометрич. метод определения Cu в виде комплекса с аминоуксусной к-той после отделения ее от элементов 1-й и 2-й аналитич. групп осаждением тиоацетамидом (I). К нейтр. или слабокислому р-ру пробы (4—8 *мл*), содержащему $> 2{,}5$ *мг* Cu, прибавляют 1—2 *мл* 4 н. HCl, 1 *мл* 6%-ного водн. р-ра **I**, нагревают 20 мин. на водяной бане при 90° и центрифугируют. Р-р отсасывают через стеклянную трубку с пористым фильтром G-4. Осадок трижды промывают водой (по 1—2 *мл*) и растворяют в нескольких каплях 60%-ной $HNO_3$. К полученному р-ру прибавляют 25 *мл* реактива (10 *г* аминоуксусной к-ты и 4 *г* цитрата Na в 100 *мл* воды), устанавливают pH 2,9—4,1, разбавляют водой до 50 *мл* и спектрофотометрируют при 735 *m*μ в 4-*см* кюветах. Если р-р получается мутный, то перед спектрофотометрированием его центрифугируют. Ошибка определения 2,5 *мг* Cu $< 2\%$. Элементы группы сернистого аммония определению Cu не мешают. Из элементов группы сероводорода мешает только Bi. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 24, 96123.

В. Лукьянов

**6Д74. Турбидиметрическое определение серебра при помощи рубеановодородной кислоты.** Левитман Х. Я., Горская Е. В. «Сб. научн. тр. Белорусск. по-

литехн. ин-т», 1959, вып. 87, 55—65.—Методом физ.-хим. анализа по измерению светопоглощения в системе $AgNO_3$ — рубеановодородная к-та — вода установлено, что в системе образуется соединение состава $C_2S_2(NH)_2Ag_2$. В присутствии $NH_4OH$ выделяется $Ag_2S$. Разработан метод турбидиметрич. определения Ag, основанный на фотометрировании суспензии его рубеаната или сульфида (в присутствии $NH_4OH$). К анализируемому р-ру прибавляют 2 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, 1 *мл* 1 *M* $NH_4OH$ (если Ag определяют в виде $Ag_2S$), вводят 3 *мл* 0,01 *M* этанольного р-ра рубеановодородной к-ты, разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют с синим светофильтром в 15-*мм* кюветах. Ошибка при определении $\leqslant$5 *мг* Ag на 50 *мл* составляет $\leqslant$8%. Определение можно проводить также по методу добавок. В. Типцова

6Д75. **Определение золота и серебра.** Fauconnier P. Les essais d'or et d'argent. «Chem. analyt.», 1960, 42, № 9, 426—432 (франц.).—Описан метод определения Ag осаждением р-ром NaCl, добавляемым из автоматич. пипетки с точностью 0,25—0,50 *мл*. Конечную точку титрования определяют нефелометрически. Определение Au производят методом капелирования, нагревая анализируемую пробу в муфеле до 1200°, с последующим отделением окислившихся примесей и анализом золы методом, обычно применяемым для анализа благородных металлов. Чувствительность определения 0,05—0,025 *мг*. Приведен электролитический способ выделения Ag из отработанных растворов. Е. Кондратьев

6Д76. **Фотометрическое определение золота в рудах и концентратах.** Jankovský Josef. Fotometrické stanovení zlata v rudách a koncentrátech. «Hutn. listy», 1960, 15, № 9, 725—726 (чешск.).—Разработан фотометрич. метод определения Au в рудах и концентратах, после предварительного выделения Au, экстрагированием $AuBr_4^-$ эфиром. Пробу (10—25 *г*) разлагают кипячением в течение 3—4 час. с 50—120 *мл* конц. $H_2SO_4$, прибавляя во время нагревания еще 10—30 *мл* $H_2SO_4$. Р-р вливают в воду (300—600 *мл*), кипятят 10—15 мин. до растворения сульфатов и фильтруют. Осадок промывают горячей водой, прибавляют к нему 10 *мл* царской водки (I) и 3 капли 20%-ного р-ра NaCl, нагревают ~10 мин. на водяной бане, разбавляют водой (~10 *мл*), фильтруют и промывают фильтр р-ром HCl (1 : 3). Фильтрат выпаривают досуха, остаток растворяют в 10 *мл* HCl (1 : 1), прибавляют 5 *г* KBr, разбавляют водой до 50 *мл* и экстрагируют эфиром (3 раза порциями по 15, 10 и 5 *мл*). Органич. фазу выпаривают, прибавив 3 капли 20%-ного р-ра NaCl. Остаток выпаривают досуха сначала с 3—4 *мл* I, а затем с 1 *мл* HCl (1 : 1), после чего растворяют в 5 *мл* 1 н. HCl, прибавляют 1 *мл* $H_3PO_4$ (1 : 3) и 1 *мл* азеотропного р-ра HBr, разбавляют водой до 25—50 *мл* и фотометрируют, применяя фиолетовый светофильтр S-42. В присутствии большого кол-ва $SiO_2$ пробу разлагают смесью $H_2SO_4$ и HF; при наличии большого кол-ва Sb р-р пробы вливают в р-р HCl (1 : 4), а не в воду. Н. Туркевич

6Д77. **Гравиметрическое определение бериллия коричной кислотой.** Dema I. Determinarea gravtmetrică a beriliului cu acid cinamic. «Rev. chim.» (RPR), 1960, 11, № 8, 485—486 (рум.).—В качестве реактива для гравиметрич. определения Be использована аммониевая соль коричной к-ты (I). 5—50 *мл* анализируемого р-ра, содержащего 0,0017—0,0290 *г* Be, подкисляют до pH 5,6—6,5, прибавляют 0,5—2 *г* $NH_4Cl$ и 10%-ный р-р I до полного осаждения Be. Осадок отфильтровывают через фильтр с синей лентой, промывают 2%-ным р-ром I и прокаливают до BeO. Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Ni и $Tl^+$ определению не мешают; $Fe^{3+}$ и $Al^{3+}$ необходимо предварительно отделить осаждением р-ром $(NH_4)_2CO_3$. Ошибка определения ±0,1 *мг* Be. Б. Маноле

6Д78. **Определение бериллия методом флуоресцентной рентгеновской спектрографии.** Campbell J. T., Shalgosky H. I. The analysis of beryllium by fluorescent X-ray spectrography. «Atomic Energy Res. Establ.», 1960, № R3335, ii, 6 pp. (англ.).—Метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии применен для определения примесей (< 0,3%) в металлич. Be. Пробы анализируют в виде порошка или таблеток, спрессованных из порошка при фиксированном давлении (прессование увеличивает относительную интенсивность линий примесей). Вследствие малого поглощения в образце интенсивность линий зависит от веса пробы. Для уменьшения этой зависимости в качестве относительного стандарта используют интенсивность когерентно рассеянной линии WL, входящей в состав первичного излучения. Приведены пределы открытия (в ч. на 1 млн.): Ti 200, V 70, Zn 7, As 20, Br 15, Sr 30, Zr 30, Mo 60, Ag 180, Sn 250, Sb 500, Gd 25, Pb 80, Bi 70, Th 70, U 120. Для трех элементов (Cr, Mn и Ni) конц-ии, близкие к предельным (Cr ~2, Mn ~100, Ni ~50), определены также хим. и спектрографич. способами; результаты совпадают в пределах 10—20%. При больших конц-иях примесей средняя относительная ошибка равна 4,7%. Л. Смирнов

6Д79. **Определение бериллия $\gamma$ — *n*-методом.** Iredale P. The detection of beryllium by the $\gamma$-*n* method. «Atomic Energy Res. Establ.», 1960, N EL/M 108, ii, 11 pp., ill. (англ.).—Изучены условия достижения максим. чувствительности определения Be по $\gamma$ — *n* р-ции. В качестве $\gamma$-источника использована $Sb^{124}$ с активностью 1,5 *кюри*, запрессованная в Al-контейнер (длина 3,6, диам. 2,6 *см*) с толщиной стенок 1 *мм*. По оси контейнера расположена Al-трубка диам. 0,7 *см*, в которую помещают пробу. Источник окружен полиэтиленовым поглотителем. Нейтронный поток измеряют 12 счетчиками, заполненными $BF_3$ до давл. 200 *мм* рт. ст. При анализе измеряют как активность пробы, так и фона источника без пробы. При этих условиях и при продолжительности каждого измерения 1 час миним. кол-во Be, определяемое этим методом, равно ~4 $\gamma$. Метод применен для определения Be в мазках пыли, снятых с лабор. оборудования. Мазки снимают фильтровальной бумагой, которую перед измерением спрессовывают до объема < 0,5 *см*³. Э. Чудинов

6Д80. **Фотометрическое определение бериллия в бронзах.** Матвеев Л. О., Мустафин И. С. «Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР», 1960, 11, 217—222.—Установлено, что 1,4-диоксиантрахинон-2,6-дисульфокислота (хинизариндисульфокислота) (I) при pH 6,5—8 образует окрашенные комплексы с $Be^{2+}$ (максимум светопоглощения при 530 *мμ*) и рядом других ионов. Al мало влияет на определение Be; Cu маскируют р-ром $Na_2S_2O_3$, который уменьшает также и влияние Fe. Образец (0,1—0,15 *г*) растворяют в 10 *мл* $HNO_3$ (1 : 1), р-р выпаривают на водяной бане досуха, прибавляют 2—3 *мл* HCl (1 : 1), снова выпаривают досуха, остаток растворяют в 40—50 *мл* воды (если в р-ре остается муть, ее растворяют в нескольких каплях HCl) и разбавляют водой до 100 *мл*. К 0,5 *мл* полученного р-ра, прибавляют 0,5 *мл* 7%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$, 3 *мл* буферного р-ра с pH 6,96—7,03 (р-р, содержащий 8,24 *г* мединала в 1 *л*, смешивают с 177 *мл* 0,2 н. HCl; для стабилизации р-ра прибавляют кристаллик тимола) и 1 *мл* 0,08%-ного р-ра I. Смесь нагревают на водяной бане до 60—70° в течение 5 мин., охлаждают и спектрофотометрируют при 530 *мμ* в 0,5-*см* кюветах. Метод применен для определения Be в бронзах. При определении 2,12—2,57% Be ошибка колеблется от +0,40 до +3,77%. В. Лукьянов

6Д81. **Повышение чувствительности некоторых цветных реакций на магний.** Коренман Я. И. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 2, 307—313.—Изучены пути повышения чувствительности (Ч) р-ций открытия очень малых кол-в $Mg^{2+}$ с помощью

магнезона I, магнезона II, титанового желтого, хинализарина, эриохрома черного Т, кислотного хрома темно-синего и 4′-нитробензолазоаминобензол-2′-карбоновой к-ты (магнезон III). Установлено, что длительное выжидания после добавления реактивов значительно повышает Ч р-ции, причем выдерживание в течение одного дня повышает Ч на два порядка, а в случае магнезона III выжидание в течение 8 дней повышает Ч в 1000 раз. Нагревание в кипящей водяной бане (15 мин.) не приводит к повышению Ч. Флотация продуктов р-ции не смешивающимися с водой р-рителями (изопропиловым эфиром, толуолом, циклогексаном, $CHCl_3$, бромэтилом, бромбензолом, дибутилфталатом, нитробензолом, анилином и др.) не приводит к повышению Ч р-ции. Добавление смешивающихся с водой р-рителей (ацетон, изопропиловый спирт) при р-циях с хромогеном черным, хинализарином и титановым желтым приводит к повышению Ч открытия Mg на один порядок. В случае остальных реактивов этого не наблюдается. Исследование отношения указанных реактивов и соответствующих продуктов р-ции в щел. среде к $H_2O_2$ и брому показало, что применение окислителей не повышает Ч р-ции на Mg. А. Зозуля

**6Д82. Влияние различных марок поливинилового спирта (поливиоль) на результаты определения магния по методу Шахтшабеля.** B r u g g e r G. Der Einfluß verschiedener Typen von Polyvinylalkohol (Polyviol) auf die nach der Methode Schachtschabel bestimmten Magnesiumwerte. «Landwirtsch. Forsch.», 1960, **13**, № 2, 93—96 (нем.; рез. англ., франц.).—Изучено влияние торговых марок поливинилового спирта (W 48/20, W 28/20, M 13/140, M 0,5/140, V 03/20) на фотометрич. определение Mg при помощи титанового желтого. Установлено, что ход калибровочного графика зависит от вязкости спирта: с уменьшением последней оптич. плотность возрастает, т. е. калибровочный график становится круче. Устойчивость окраски фотометрируемых р-ров не зависит от вязкости спирта. Марка спирта не влияет на точность результатов, если в анализируемый р-р и в р-ры для построения калибровочного графика вводят спирт одной и той же марки, в противном случае ошибка может достигать 20%. Вместо спирта W 28/20 лучше пользоваться спиртом марки V 03/20. В. Лукьянов

**6Д83. Определение следовых количеств магния в хлориде натрия, имеющем чистоту первичного стандарта. Фотометрический метод с использованием ксилидилового синего.** S a t o K i y o s h i, T a k a u c h i K e i i c h i. «Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst.», 1959, **10**, № 4, 293—300 (японск.; рез. англ.).—Разработан метод фотометрич. определения ~0,0002% Mg при помощи ксилидилового синего (Na-соль 1-азо-2-окси-3-(2,4-диметилкарбоксанилидо)-нафталин-1′-(2-оксибензол-5-сульфокислоты)) в хлористом натрии высокой чистоты. Установлено, что избыток NaCl вызывает положительную ошибку в определении Mg при малых содержаниях Mg и отрицательную — при больших; однако наличие NaCl не отражается на прямолинейности калибровочного графика. Для определения следовых кол-в Mg разработан метод линейной экстраполяции без удаления NaCl из р-ра пробы. Начальную точку рабочей кривой получают путем маскирования Mg в анализируемом р-ре при помощи комплексона III. Получены удовлетворительные результаты. В. Лукьянов

**6Д84. Пламеннофотометрическое определение магния разностным методом. Сообщение I. Прямое определение магния в сыворотке.** S u z u k i M i e k o. «Бунко кэнкю, Bunko kenkyu, J. Spectroscop. Soc. Japan», 1960, 8, № 3, 134—140 (японск.; рез. англ.).—Разработан пламеннофотометрич. метод определения Mg в сыворотке крови (СК) с использованием спектрофотометра Бекман DU (водородно-кислородное пламя). В пламя вводят СК, разбавленную водой в 10 раз, и изменяют интенсивность излучения (ИИ) при 371, 367 и 374 *mμ*. Из отсчетов при последних двух длинах волн вычисляют фон при 371 *mμ* и с помощью его и отсчета для р-ра образца при 371 *mμ* — графически находят истинную ИИ MgO при этой длине волны. Отсчеты для р-ра образца сравнивают с отсчетами для серии стандартных р-ров, содержащих KCl, NaCl, $Ca^{2+}$, глюкозу, глицин и различные добавки $Mg^{2+}$. Среднее содержание $Mg^{2+}$ в 36 образцах СК найдено равным 15,7 γ/*мл*. Резюме автора

**6Д85. Арсенатный метод йодометрического определения магния и перманганатометрическое определение кальция в присутствии железа, алюминия и титана.** Ш а х т а х т и н с к и й Г. Б., А с л а н о в Г. А. «Азәрб. кимја ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 3, 133—138 (рез. азерб.).—Для определения Ca к анализируемому р-ру прибавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра лимонной к-ты, 2—3 капли фенолфталеина, нейтрализуют аммиаком, подкисляют 1,6—2 *мл* конц. $CH_3COOH$, разбавляют до 100 *мл*, нагревают до 70—80°, осаждают Ca нагретым р-ром $(NH_4)_2C_2O_4$ (15 *мл* 4%-ного р-ра разбавляют до 50 *мл*), нагревают 30 мин. и заканчивают определение перманганатометрически. При определении Mg кальций осаждают, как описано выше, и, не отфильтровывая осадка $CaC_2O_4$, осаждают Mg арсенатом. Смешанные осадки отфильтровывают, растворяют в $H_2SO_4$ и йодометрически (с индикатором бензолом) определяют $AsO_4^{3-}$, связанный с Mg. С. Гусинская

**6Д86. Пламеннофотометрическое определение кальция в растениях.** B r o g a n J. C. Flame-photometric determination of calcium in plants. «J. Sci. Food and Agric.», 1960, **11**, № 8, 446—449 (англ.).—С помощью пламенного фотометра Ланге, модель 3, с интерференционным светофильтром для выделения мол. полосы CaO при 622 *mμ* изучено гашение излучения Ca в пламени (смесь пропанбутана с воздухом) в присутствии $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$ и $Al^{3+}$. Р-ры содержали 100, 200 и 300 γ/*мл* $Ca^{2+}$ (в виде $CaCl_2$), а также $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$ и $Al^{3+}$ в конц-ии 0—360 γ/*мл*. Установлено, что максим. снижение интенсивности излучения (ИИ) CaO наблюдается при соотношениях $Ca : P = 3 : 2$, $Ca : S = 1 : 1$ и $Ca : Al = 1 : 1$, что делает вероятным предположение об образовании в пламени соединений $Ca_3(PO_4)_2$, $CaSO_4$ и соединения Ca с Al неизвестного состава. В присутствии избытка $PO_4^{3-}$ или $SO_4^{2-}$ (1 *мг/мл* P или S) ИИ CaO не зависит от изменения конц-ии другого аниона ($SO_4^{2-}$ или $PO_4^{3-}$ соответственно), однако добавление $Al^{3+}$ вызывает дополнительное снижение ИИ CaO. В большинстве растений (за исключением табака) Al находится в небольших конц-иях (до 0,02%) и поэтому не вызывает заметной ошибки при определении Ca. Для исключения влияния переменных кол-в $PO_4^{3-}$ и $SO_4^{2-}$, содержащихся в пробе, рекомендуется производить фотометрирование в присутствии избытка $SO_4^{2-}$. 0,5 *г* сухого растительного материала нагревают 30 мин. в колбе Кьельдалия с 5 *мл* смеси (10 : 6 : 3) конц. $HNO_3$, конц. $H_2SO_4$ и 60%-ной $HClO_4$, охлаждают, разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют. Аналогично готовят стандартные р-ры, содержащие 0—15 *мг* Ca в виде $CaCl_2$. Изменение конц-ии $H_2SO_4$ в конечном р-ре от 2,5 до 3,5% не влияет на точность анализа. Результаты определения 0,6—2,4% Ca хорошо согласуются с данными комплексонометрич. определения. Н. Полуэктов

**6Д87. Фотометрическое определение стронция.** К а р н а у х о в А. С., М и з е р а М., П а л а у ш Р. «Ж. аналит. химии», 1960, **15**, № 4, 502 (рез. англ.).—Разработан косвенный спектрофотометрич. метод определения Sr, основанный на уменьшении интенсивности желтой окраски дилитуровой к-ты (**I**) в присутствии Sr вследствие осаждения труднорастворимого дилитурата Sr. К пробе (5 *мл*), содержащей < 1,75 *мг/мл* Sr, прибавляют 5 *мл* 0,05 н. р-ра **I**, насыщенного дилитуратом Sr, перемешивают, выдерживают 15 мин., затем

фильтруют и спектрофотометрируют при 420 *мμ*. Если конц-ия Sr > 1,75 *мг/мл*, то I прибавляют больше. Максим. ошибка определения Sr < 0,02 *мг/мл*; воспроизводимость ± 0,006 *мг/мл*. Мешают: $NH_4^+$, K, Sn, Fe, Cr, Cd, Cu, Ca, Ba, Zn, Co, Ni, Hg, Ag, Pb. В. Лукьянов

6Д88. **Пламеннофотометрическое определение стронция в силикатах. Содержание стронция в граните G-1 и диабазе W-1.** Fornaseri M., Grandi L. Flame photometric determination of strontium in silicates. Strontium content of the granite G-1 and the diabase W-1. «Geochim. et cosmochim. acta», 1960, **19**, № 3, 218—221 (англ.).—Образец (1 *г*) растворяют в смеси 5 *мл* $HClO_4$ и 20 *мл* HF при нагревании на водяной бане в течение 2 час. и выпаривают досуха на песчаной бане. К остатку прибавляют 3 *мл* $HClO_4$ и повторяют выпаривание. При малом содержании Ca в образце к остатку прибавляют 10 *мл* р-ра $CaCl_2$, содержащего 10 *мг* Ca в 1 *мл* (для исключения гасящего действия Al на интенсивность изучения Sr), и разбавляют водой до 50 *мл*. К 25 *мл* полученного р-ра прибавляют 10 *мл* р-ра $SrCl_2$ (25 γ/*мл* SrO) и разбавляют водой до 50 *мл* (р-р образца с добавлением 5 γ/*мл* SrO). Оставшиеся 25 *мл* р-ра также разбавляют водой до 50 *мл* (р-р образца). Оба р-ра фотометрируют при 461 *мμ* с помощью спектрофотометра Бекман DU (водородно-кислородное пламя). Из отсчетов для Sr вычитают средние значения отсчетов для фона при 454 и 463 *мμ*. При содержании Sr 0,01—0,14% относительная ошибка определения 2—3%. В граните G-1 найдено 0,0258, в диабазе W-1 — 0,0151% Sr. Н. Полуэктов

6Д89. **Радиохимический метод определения стронция-89 и стронция-90 в производственных растворах.**— Analytical method for the radiochemical determination of strontium-89 and strontium-90 in plant solutions. Product. Group. P. K. Atomic Energy Author., 1960, № 84, 14 pp. (англ.).—Пробу водн. р-ра с активностью $1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$ распад/мин упаривают до 4 *мл* и прибавляют 2 *мл* р-ра $SrCl_2$ в качестве носителя (10 *мг* Sr на 1 *мл*). Если анализируют органич. р-р, то к пробе прибавляют равный объем 0,1 *M* р-ра $HNO_3$, 2 *мл* $CCl_4$ и 2 *мл* р-ра носителя, перемешивают 10 мин., отстаивают, отделяют водн. фазу и упаривают ее до 4 *мл*. Полученный р-р охлаждают, вводят 30 *мл* дымящей $HNO_3$, перемешивают и центрифугируют. Осадок $Sr(NO_3)_2$ растворяют в 2 *мл* воды и переосаждают $Sr(NO_3)_2$. Полученный осадок растворяют в 10 *мл* воды, вводят 0,5 *мл* р-ра $FeCl_3$ (10 *мг* Fe на 1 *мл*), нагревают до кипения и прибавляют 1 *мл* конц $NH_4OH$ (дальнейшие операции проводят максимально быстро во избежание накопления $Y^{90}$). После отделения осадка $Fe(OH)_3$ к р-ру прибавляют еще 2 *мл* конц. $NH_4OH$, нагревают, вводят 5 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$ и через 1 мин. центрифугируют. Осадок промывают сначала водой (2 раза по 40 *мл*), затем ацетоном (2 раза по 40 *мл*), взвесь $SrC_2O_4$ в ацетоне переносят на счетную тарелочку, высушивают при 20°, взвешивают и рассчитывают хим. выход. Активность $Sr^{89}$ измеряют на торцовом счетчике, поглощая β-активность $Sr^{90}$ Al-поглотителем (131 *мг/см*²). Осадок $SrC_2O_4$ прокаливают при 800°, растворяют в 1 *мл* воды и нескольких каплях 2 *M* $HNO_3$, прибавляют 2 *мл* р-ра $Y(NO_3)_3$ в качестве носителя (10 *мг* Y на 1 *мл*), 2 *мл* конц. $HNO_3$ и ~10 *мл* воды и выдерживают 3 дня для установления равновесия $Sr^{90} - Y^{90}$. Затем р-р нагревают и прибавляют избыток 6 *M* р-ра $NH_4OH$, не содержащего карбоната (все дальнейшие операции проводят максимально быстро). Осадок промывают 5 *мл* 1 *M* р-ра $NH_4OH$, растворяют в 6 *M* $HNO_3$ и переосаждают гидроокись Y; последнюю растворяют в 6 *M* $HNO_3$, вводят 20 *мл* 8%-ного р-ра $H_2C_2O_4$, нагревают и центрифугируют. Осадок промывают водой (2 раза по 40 *мл*) и метанолом, переносят взвесь в метаноле на счетную тарелочку и измеряют активность $Y^{90}$ на торцовом счетчике. После измерения активности осадок $Y_2(C_2O_4)_3$ прокаливают при 800—900°, взвешивают и определяют хим. выход. Перед измерением калибруют счетную установку по чистым препаратам $Sr^{89}$ и $Sr^{90}$. Э. Чудинов

6Д90. **Аналитическое применение хелонов. XXVII. Определение тяжелых металлов в пробах мелассы из сахарного тростника и свеклы при помощи динатриевых солей 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислоты и этиленгликоль-*бис*-β-аминоэтилового эфира N,N′-тетрауксусной кислоты. XXVIII. Открытие меди (2+) с 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислотой.**—Aplicaciones analiticas de los quelones. XXVII. Bermejo Martínez F., Paz Castro M., Rey Mendoza R. Determinacion de metales pesados en muestras de melazas de cana y de remolacha con ADCT y AEGT. XXVIII. Martinez Francisco Bermejo, Abella Miguel Guerrero. Nachweis von Kupfer (II) mit 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure. «Inform. quim. analit.», 1960, **14**, № 3, 61—63, 80 (исп.); «Z. analyt. Chem.», 1960, **174**, № 6, 411—413 (нем.).—*XXVII*. Разработан метод определения $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$, $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ в мелассе. Пробу (~0,5 *г*) сжигают в фарфоровом тигле, обрабатывают смесью 8 *мл* 3 *M* $H_2SO_4$ и 4 *мл* 15 *M* $HNO_3$, выпаривают досуха, прокаливают и остаток растворяют в 250 *мл* 2 н. HCl. К 25 *мл* полученного р-ра прибавляют 5 *мл* 0,01 *M* р-ра динатриевой соли 1,2-диаминциклогексантетрауксусной к-ты (I), разбавляют водой до 150 *мл*, устанавливают pH 11—12 при помощи конц. $NH_4OH$, определяют сумму $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$, $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ титрованием 0,01 *M* р-ром I в присутствии мурексида. В отдельной пробе титруют сумму $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ при помощи динатриевой соли этиленгликоль-*бис*-β-аминоэтилового эфира N,N′-тетрауксусной к-ты. Н. Туркевич

*XXIX*. Установлено, что при взаимодействии I с $Cu^{2+}$ при pH 4,5—12 образуется комплексная соль, окрашивающая р-р в голубой цвет, устойчивый в течение 24 час. Открываемый минимум 2,4 γ/*мл* Cu. Мешают $Ni^{2+}$ и $VO^{2+}$. Другие окрашенные ионы понижают чувствительность р-ции. При молярном отношении $Fe^{3+} : Cu^{2+} = 1:1$ получается зеленая окраска (на голубую окраску Cu-комплекса накладывается желтая окраска Fe-комплекса); NaF не устраняет влияния $Fe^{3+}$. Для открытия $Cu^{2+}$ к анализируемому р-ру прибавляют $NH_4OH$ в избытке, отделяют осадок, фильтрат подкисляют уксусной к-той по фенолфталеину и вводят 0,01 *M* водн. р-р I. Большие кол-ва $Cd^{2+}$ не мешают. Сообщение XXVI см. РЖХим, 1961, 4Д28 В. Лукьянов

6Д91. **Метод определения радия в урановой смоляной руде и в барийсульфатном концентрате.**—Analytical method for the determination of radium in pitchblende ore and barium sulphate concentrates. Product. Group. U. K. Atomic Energy Author., 1960, № 33, 17 pp., ill. (англ.).—Разработан метод определения Ra в рудах и концентратах, основанный на измерении γ-активности пробы, находящейся в равновесии с Rn и продуктами его распада. Пробу загружают в Al-цилиндр (диам. 2,5 *см*, длина 10 *см*) со стенками толщиной не < 0,05 *см*, ее уплотняют, высушивают, взвешивают, затем цилиндр закрывают пробкой, пробку заливают смолой, добиваясь полного отсутствия утечки Rn, выдерживают в течение 30 дней и измеряют γ-активность пробы на Г.— М.-счетчике. В том же геометрич. положении измеряют активность Ra-стандарта с известным содержанием Ra. Желательно, чтобы активности стандарта и пробы были близкими. При расчетах вводят поправки на поглощение γ-лучей стенками цилиндра, на геометрич. размеры цилиндра и стандарта и на поглощение γ-лучей пробой. В случае измерения содержания Ra в урановой смоляной руде дополнительно вводят поправку на активность $UX_1$ и $UX_2$. Э. Чудинов

6Д92. **Полярографическое определение цинка в марганце, ферромарганце и в марганцевых рудах**

Veselá M. Polargrafické stanovení zinku v manganu, feromanganu a v manganových rudách. «Hutn. listy», 1960, 15, № 10, 805—806 (чешск.).—Разработан полярографич. метод определения небольших кол-в Zn в марганце, ферромарганце и Mn-рудах после отделения его от Mn, Fe, Ni, Co и Cu на колонке с ионообменной смолой Вофатит L-150. Пробу растворяют при кипячении с HCl (1 : 1), выделившуюся $SiO_2$ отфильтровывают и фильтрат пропускают через катионит, предварительно промытый HCl (1 : 1). Mn, Fe, Co, Ni и Cu элюируют 1,5 *М* р-ром HCl. Оставшийся Zn вымывают 0,05 *М* р-ром HCl и полученный элюат выпаривается досуха. Остаток растворяют в HCl (1 : 2), прибавляют $NH_4OH$ (1 : 1), насыщенный раствор $Na_2SO_3$ и желатину, разбавляют водой до 50 *мл* и полярографируют. Полученные результаты хорошо воспроизводимы.

Б. Талалаев

6Д93. **Косвенное титриметрическое определение небольших количеств кадмия в присутствии цинка.** Drabent Zygmunt, Wawrzyczek Wiktor. Oznaczanie małych ilości kadmu wobec cynku pośrednią metodą objętościową. «Chem. analit.» (Polska), 1960, 5, № 2, 201—205 (польск.; рез. англ.).—Разработан косвенный титриметрич. метод определения $Cd^{2+}$ в присутствии ~90-кратного избытка $Zn^{2+}$, основанный на осаждении $Cd^{2+}$ солью Рейнеке (I), разложении осадка $Cd[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ или избытка I щелочью и последующим аргентометрич. титровании $SCN^-$. Пробу содержащую < 30 *мг* $Cd^{2+}$, нейтрализуют 0,01 н. р-ром NaOH до pH 4—6, прибавляют избыток (> 0,24%) р-ра I, выдерживают ~30 мин. и фильтруют. Осадок промывают водой (1—2 *мл*), кипятят 15 мин. с разб. р-ром NaOH, охлаждают, прибавляют 2 капли насыщ. р-ра $FeNH_4(SO_4)_2$, подкисляют 2 н. р-ром $HNO_3$ и титруют р-ром $AgNO_3$ по Фольгарду. При отсутствии в пробе ионов, реагирующих с $AgNO_3$, р-р с выделившимся осадком разбавляют водой до определенного объема, фильтруют, часть фильтрата обрабатывают щелочью и титруют по Фольгарду. Определению мешают $Ag^+$, $Hg_2^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Tl^{3+}$, $Cu^+$, $Sn^{2+}$, $Au^{+3}$ и $Pd^{2+}$.

Н. Туркевич

6Д94. **Определение следовых количеств кадмия в нитрате уранила.** Gołkowska Anna. Oznaczanie śladów kadmu w azotanie uranylu. «Chem. analit.» (Polska), 1960, 5, № 3, 389—394 (польск.; рез. англ.).—Разработан фотометрич. метод определения малых кол-в Cd в нитрате уранила (I), включающий экстрагирование Cd р-ром дитизона (II) в $CCl_4$, реэкстрагирование его 0,01 н. р-ром HCl в водн. фазу и повторное экстрагирование Cd р-ром II в $CCl_4$ с последующим фотометрированием экстракта. Пробу I (0,2—1 *г*) помещают в делительную воронку и прибавляют 5—20 *мл* воды. После растворения I вносят 2 *мл* 17%-ного р-ра $(NH_4)_2CO_3$, хорошо перемешивают, добавляют 1 *мл* конц. $NH_4OH$, 10 *мл* 0,002%-ного р-ра II в $CCl_4$ и встряхивают в течение 1 мин. Слой $CCl_4$ переводят в другую делительную воронку и оставшийся водн. слой еще раз экстрагируют посредством 10 *мл* 0,002%-ного р-ра II в $CCl_4$. Экстрагирование повторяют (по 5 *мл* р-ра II в $CCl_4$) до получения экстракта зеленого цвета. Объединенные экстракты промывают водой (20 *мл*), органич. слой отделяют и реэкстрагируют Cd 0,01 н. р-ром HCl (10 *мл*). Реэкстракцию Cd из органич. слоя повторяют еще раз, используя 5 *мл* 0,01 н. HCl, реэкстракты объединяют и промывают последовательно 3 *мл* 0,002%-ного р-ра II в $CCl_4$ (для удаления следовых кол-в Cu и других тяжелых металлов) и 5 *мл* $CCl_4$ (для удаления II). К промытому реэкстракту прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра лимонной к-ты, 5 *мл* 0,005%-ного р-ра II в $CCl_4$, 5 *мл* 20%-ного р-ра NaOH и встряхивают ~2 мин. После разделения слоев нижний органич. слой фильтруют через вату в 1-*см* кювету и спектрофотометрируют при 520 *мμ*, применяя р-р, полученный при проведении контрольного опыта (без I) в качестве р-ра сравнения. Метод позволяет определять Cd в I при его содержании ⩾ 0,1 *γ/г*.

А. Немодрук

6Д95. **Определение закисной ртути титрованием растворами ферроцианидов щелочных металлов с применением бромфенолового синего в качестве индикатора.** Basińska Halina, Bukowska Alina. Miareczkowe oznaczanie jonów rtęciawych za pomocą żelazocyjanków alkalicznych wobec błękitu bromofenolowego. «Chem. analit.» (Polska), 1960, 5, № 3, 355—360 (польск.; рез. англ.).—Показана возможность титрования $Hg_2^{2+}$ р-рами $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na_4[Fe(CN)_6]$ и $Li_4[Fe(CN)_6]$ с применением бромфенолового синего (I) в качестве адсорбционного индикатора. Анализируемый р-р (содержащий 0,025—0,5 *г* Hg) разбавляют водой до конц-ии $Hg_2^{2+}$ 0,0125—0,025 *моль/л*, прибавляют р-р I (по 1 капле 0,1%-ного р-ра I на каждые 5 *мл* титруемого р-ра), устанавливают pH ~1 (добавлением $HNO_3$) и при энергичном перемешивании титруют ~0,05 *М* р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$. В конечной точке, соответствующей полному осаждению $Hg_2^{2+}$ в виде $Hg_4[Fe(CN)_6]$, фиолетово-розовая окраска осадка становится серовато-зеленой (при стоянии в течение ~1 мин. окраска переходит в зеленую). Ошибка определения составляет 0,1—0,5%. Присутствие элементов, образующих малорастворимые ферроцианиды (в том числе Zn, Pb, Cu и др.), мешает определению. Продолжительность анализа ~15 мин.

А. Немодрук

6Д96. **Определение алюминия люминесцентным методом в веществах высокой степени чистоты.** Божевольнов Е. А., Янишевская В. М. В сб. «Методы люминесцентн. анализа». Минск, АН БССР, 1960, 59—64.—Описан метод определения Al, основанный на измерении при 520—530 *мμ* флуоресценции его внутрикомплексного соединения с салицилаль-*о*-аминофенолом (с соотношением компонентов 1 : 1), образующегося в буферном р-ре при pH 5,6—6,0. Последний подвергают очистке на анионите ЭДЭ-10 с применением в качестве комплексообразователя 2,2′,4′-триокси-5-хлор-1,1′-азобензол-3-сульфокислоты. При использовании очищ. буферного р-ра, содержащего $5 \cdot 10^{-8}$% Al, чувствительность р-ции 0,0025 γ Al в 5 *мл*. В присутствии Fe и Cu (> 0,1 γ в 5 *мл*), гасящих флуоресценцию Al, определение Al проводят по методу добавок. Проведено определение Al в ацетате натрия, азотной, соляной, фтористоводородной к-тах и перекиси водорода. Для выпаривания анализируемого р-ра применена спец. аппаратура. Ошибка определения ⩽ 20%. В виде таблицы приведены условия люминесцентного определения Al при помощи 6 наиболее распространенных реактивов.

В. Типцова

6Д97. **О флуорометрическом определении галлия.** Landi M. F. Contributo alla determinazione fluorimetrica del gallio. «Metallurgia ital.», 1960, 52, № 6, 366—371 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Проверен ранее описанный метод (Lecroix. «Analyt. chim. acta», 1948, 2, 167) определения $Ga^{3+}$ в бокситах. Показано, что на кривой зависимости интенсивности флуоресценции комплекса $Ga^{3+}$ с оксихинолином от конц-ии $Ga^{3+}$ имеется максимум при конц-ии $Ga^{3+}$ 0,011 *мг/мл*.

Н. Туркевич

6Д98. **Фотометрическое определение галлия с применением солянокислого трифенилтетразола.** Pukas Tadeusz. Spektrofotometryczne oznaczanie galu chlorkiem trójfenylotetrazoliowym. «Chem. analit.» (Polska), 1960, 5, № 3, 513 (польск.; рез. англ.).—Установлено, что $Ga^{3+}$ в р-рах HCl (~6 *М*) взаимодействует в виде $GaCl_4^-$ с солянокислым трифенилтетразолом с образованием осадка, хорошо экстрагирующегося рядом органич. р-рителей. Светопоглощение бензольных экстрактов характеризуется максимумом при 278 *мμ*. Для экстрактов с конц-ией Ga в пределах 0,1—1 *γ/мл* закон Бера соблюдается. В указанных условиях Al, Zn, Sb и Sn фотометрич. определению Ga не мешают.

А. Немодрук

**6Д99. Спектрофотометрическое определение индия при помощи 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола.** Shibata Shozo. Spectrophotometric determination of indium with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 5, 434—438 (англ.; рез. франц., нем.).—Описан спектрофотометрич. метод определения микрограммовых кол-в In с применением 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (I), образующего с In в оптимальной области pH (5,3—6,7) красный комплекс (максимумы светопоглощения в $CHCl_3$ при 530 и 560 *мμ*). Окраска полностью развивается за 5 мин. и устойчива в течение нескольких часов. Закон Бера соблюдается для конц-ий In (в хлороформных р-рах) в пределах 0—5 γ/*мл*. Мол. коэф. светопоглощения составляет 19 600, чувствительность р-ции 0,0058 γ/*см*². Методом изомолярных серий установлено, что In и I входят в состав комплекса в соотношении 1 : 2. К аликвотной порции слабокислого или нейтр. р-ра, содержащей ⩽ 50 γ In (в ~20 *мл*), добавляют 5 *мл* ацетатного буферного р-ра, 1 *мл* 0,1%-ного р-ра I, выдерживают 5 мин. и встряхивают 1—2 мин. с 10 *мл* $CHCl_3$. Экстракт центрифугируют и измеряют светопоглощение при 560 *мμ*, применяя р-р I в качестве р-ра сравнения. Определению не мешают $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $CO_3^{2-}$, $CH_3COO^-$, $Al^{3+}$, $Be^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Ti^{4+}$ и малые кол-ва $Bi^{3+}$, $Sn^{4+}$ и $Cd^{2+}$. Лимонная и винная к-ты маскируют In. $Fe^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Cu^{2+}$ и $Ga^{3+}$ сильно мешают. Комплекс $Fe^{3+}$ с I имеет два максимума светопоглощения при 525 и 775 *мμ*, в то же время комплекс In с I совсем не поглощает при 775 *мμ*, что позволяет одновременно определять In и Fe. Суммарное светопоглощение комплексов In и Fe измеряют при 560 *мμ*, а светопоглощение комплекса Fe — при 775 *мμ*. Содержание In и Fe находят соответствующим вычислением. Метод применен для определения In в Zn-хвостах. Результаты анализа идентичны данным, полученным полярографич. методом и фотометрич. определением с применением арсеназо. Н. Б.

**6Д100. Радиоактивационное определение индия с использованием радий-бериллиевого нейтронного источника. II. Изучение метода нейтронного облучения образцов в водных растворах.** Kusaka Yuzuru, Tsuji Haruo. «Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sci.», 1960, **81**, № 7, 1087—1090, A77 (японск., рез. англ.).—Изучено активационное определение In при облучении водн. р-ра пробы. Показано, что максим. поток тепловых нейтронов наблюдается на расстоянии 0,5 или 1 *см* от Ra-Be-источника, когда в качестве замедлителя используют соответственно парафин или воду. На расстоянии < 5 *см* от источника поток тепловых нейтронов в парафине примерно на 20% выше, чем в воде. В предлагаемом методе облученный водн. р-р находится в сферич. колбе из мягкого стекла, окруженной парафином или водой, отражающими нейтроны, а источник нейтронов помещают в центр колбы. Максим. активация определенного кол-ва In достигается при объеме р-ра 100 *мл*; при применении парафинового отражателя она примерно на 8% больше, чем для водного. Для колбы емк. 115 *мл* наведенная активность возрастает пропорционально увеличению содержания In (до ~600 *мг* In). Для колбы емк. 5 *мл* эффект самопоглощения нейтронов в пробе заметно больше, чем для 115 *мл*. Мешающее влияние других элементов на определение In оценивают на основании величин сечений поглощения нейтронов. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 20, 80769. Э. Чудинов

**6Д101. Исследования в области аналитической химии таллия. Сообщ. 5. Изучение комплексонометрических индикаторов для трехвалентного таллия.** Бусев А. И., Тинцова В. Г. «Ж. аналит. химии», 1960, 15, № 5, 573—580 (рез. англ.).—Установлено, что в слабокислом р-ре $Tl^{3+}$ образует с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (I), 1-(2-пиридилазо)-резорцином (**II**) и ксиленоловым оранжевым (**III**) окрашенные комплексы состава 1 : 1 с максимумами светопоглощения при 560, 520 и 580 *мμ* и мол. коэф. экстинкции $2{,}17 \cdot 10^4$, $1{,}80 \cdot 10^4$ и $1{,}98 \cdot 10^4$ соответственно. Спектрофотометрич. методом определены константы равновесия описанных р-ций комплесообразования для **I** (в среде 50%-ного метанола), **II** и **III**, равные $1{,}93 \cdot 10^2$, $0{,}80 \cdot 10^4$ и $7{,}7 \cdot 10^4$ соответственно. Закон Бера соблюдается для р-ров комплекса $Tl^{3+}$ с **II** при конц-ии Tl 1—10 γ/*мл*. Изучена зависимость интенсивности светопоглощения образующихся комплексов от pH, конц-ии $Cl^-$ и $Br^-$. Установлена зависимость «кажущейся» константы устойчивости комплексов от pH $K' \doteq K$(равн.)/[H+] (справедливо, если кислотная константа диссоциации реактива ≪[H+]), и показано, что миним. pH, начиная с которого можно применять **I**, **II** и **III** в качестве комплексонометрич. индикаторов, составляет 1,8 (при начальной конц-ии титруемого р-ра 0,01 *M*), 1,7 и 2,0 соответственно. Проведен расчет теоретич. ошибки титрования $Tl^{3+}$ с данными индикаторами с использованием известных констант устойчивости моногидроксикомплекса ($TlOH^{2+}$), комплексоната ($TlY^-$, где $Y^4$ — этилендиаминтетраацетат), гидрокомплексоната (HTlY) и найденных констант устойчивости комплексов $Tl^{3+}$ с **I**, **II** и **III**. Сообщение 4 см. РЖХим, 1961, 2Д53. В. Тинцова

**6Д102. Определение лантана, церия, празеодима и неодима как основных компонентов методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии.** Maneval David R., Lovall Harold L. Determination of lanthanum, cerium, praseodymium, and neodymium as major components by X-ray emission spectroscopy. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 10, 1289—1292 (англ.).—При анализе редкоземельных элементов методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии рекомендуется образцы для анализа приготовлять в виде плавленых дисков. 0,1 *г* образца и 10,0 *г* буры смешивают в Pt-чашечке и нагревают 8—15 мин. до полного растворения. Расплав быстро выливают в предварительно нагретую Al-форму и закрывают асбестом для более равномерного охлаждения (остаток буры из Pt-чашечки удаляют нагреванием с $K_2S_2O_7$ и последующим вымыванием горячей водой). Образцы стандартов готовят тем же способом, с предварительным прокаливанием окислов редкоземельных элементов (вследствие их гигроскопичности). Метод применен для определения La, Ce, Pr и Nd по аналитич. линиям $LaL_{\alpha 1}$, $CeL_{\alpha 1}$, $PrL_{\beta 1}$ и $NdL_{\beta 1}$. Th, Hf и Zr предварительно отделяют хим. методом. При определении Pr вводят поправки на содержание Ce. Установлено, что каждые 10% $CeO_2$ повышают найденное значение $Pr_6O_{11}$ на 0,10% (от общего веса образца). Определение выполняют на установке XRD-5 флуоресцентным методом. Метод пригоден для промышленного контроля, но не для точных аналитич. работ. Л. Смирнов

**6Д103. Фотометрическое определение церия при помощи *о*-толидина.** Йорданов Н., Даиев Хр. «Ж. аналит. химии», 1960, **15**, № 4, 443—445 (рез. англ.).—Для фотометрич. определения Ce использована цветная р-ция с *о*-толидином (**I**). Установлено, что закон Бера соблюдается при конц-ии Ce < 3 γ/*мл*. Окраска устойчива 20 мин. Мол. коэф. экстинкции равен ~9500. Р-ция Ce с I в 20 раз чувствительнее, чем р-ция с $H_2O_2$. Изменение pH р-ра в пределах 0—4 не влияет на чувствительность р-ции. Ce выделяют соосаждением с оксалатом La (12 *мг* $La^{3+}$ достаточно для колич. выделения 10—200 γ Ce), осадок оксалатов прокаливают, смесь окислов, содержащую $CeO_2$, обрабатывают 10—12 каплями горячей конц. $H_2SO_4$, не содержащей восстановителей (при этом $CeO_2$ переходит в $Ce(SO_4)_2$, прибавляют 1 *мл* 0,05%-ного р-ра I в 10%-ной $H_2SO_4$, разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют с синим светофильтром. При анализе материалов, содержащих Fe, Al, Ti и Mn, перед осаждением оксалатов производят осаждение гидроокисей аммиаком в присутствии $H_2O_2$ (для удаления Ti), за-

тем переосаждают гидроокиси в присутствии $NH_2OH \cdot HCl$ (для удаления Mn), после чего осаждают оксалаты, в присутствии 36 *мг* $La(NO_3)_3$ (коллектор). Th, Y, Nd, Pr, Yb, Tb и Sm не мешают. Метод применен для определения Ce в апатите, титаните и монцоните.

В. Лукьянов

6Д104. **Исследования в области эмиссионного спектрального анализа. IV. Спектральное определение гафния в окиси циркония. 2. Исследование искрового возбуждения с ситообразным электродом.** Sakai Shoushiro. «Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo», 1960, **55**, № 7, 241—246, 26 (японск.; рез. англ.).—Для спектрального определения Hf в реакторном $ZrO_2$ применяют ситообразный электрод (РЖХим, 1957, № 9, 31014). Мелко измельченные образцы смешивают с равным кол-вом графитового порошка и помещают в полый графитовый электрод с ситообразным дном. Диаметр канала электрода 3 *мм*, толщина дна 1 *мм*, диаметр 4-х отверстий по 0,7 *мм*. Спектры возбуждают в разряде от генератора Multisource (940 *в*, 360 *μгн*, 5 *μф*, 0 *ом*) и фотографируют спектрографом QL-170 в течение 60 сек. Анализ производят по линиям Hf 2641,4 — Zr 2665,2 А. Воспроизводимость результатов определений 4,3% при конц-ии Hf $1 \cdot 10^{-1}$%; чувствительность $\sim 1 \cdot 10^{-2}$%. Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 21, 84364.

Б. Львов

6Д105. **Потенциометрическое определение плутония.** Fudge A. J., Wood A. J., Banham M. F. The potentiometric determination of plutonium. «Atomic Energy Res. Establ.», 1960, № R3264, 17 pp., ill. (англ.).—Описан простой и надежный метод потенциометрич. титрования 1—10 *мг* Pu в сернокислой среде после восстановления его до $Pu^{3+}$ р-ром $CrSO_4$ в 1 *M* $H_2SO_4$. Избыток $Cr^{2+}$ окисляют воздухом до достижения устойчивого потенциала, регистрируемого с помощью Pt- и $Hg_2Cl_2$-электрода. $Pu^{3+}$ титруют стандартным р-ром $Ce(SO_4)_2$ из микрометрич. бюретки. Приведен способ отделения Pu от элементов, мешающих титрованию. Относительная ошибка метода при определении 2—10 *мг* Pu составляет ± 0,2%.

Резюме авторов

6Д106. **Спектрофотометрическое определение германия с помощью фенилфлуорона в среде соляной и фосфорной кислот.** Фань Чунь-мин, Цюй Чан-чунь. «Сибэй дасюэ сюэбао (цзыжань кэсюэ), Xibei daxue xuebao. Ziran kexue», 1959, № 4, 73—79 (кит.).—Изучена зависимость оптич. плотности комплексов Ge с фенилфлуороном (I) в среде HCl и $H_3PO_4$ от длины волны, pH, кол-ва I и времени. Установлено, что закон Бера (при 505—510 *mμ*) соблюдается при конц-ии Ge до 2,5 *γ/мл* в присутствии 10 *мл* 0,03%-ного р-ра I (0,015 *г* I растворяют в 200 *мл* этанола, прибавляют 25 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 6) и разбавляют этанолом до 500 *мл*) и р-ра гуммиарабика. В среде $H_3PO_4$ окраска р-ра I и комплекса Ge с I более устойчива, чем в среде HCl. Закон Бера соблюдается в среде $H_3PO_4$ и не соблюдается в среде HCl. Изменения оптич. плотности при взаимодействии одинаковых кол-в Ge с разными кол-вами р-ра I обусловлено диссоциацией и изменением состояния реактива в р-ре.

А. Петренко

6Д107. **Комплексометрическое титрование (хелатометрия). XLVI. Прямое определение двувалентного олова.** Дубски И. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1959, **24**, № 12, 4045—4048 (рез. нем.).—Описан метод комплексонометрич. титрования $Sn^{2+}$ в среде пиридин-ацетатного буферного р-ра (pH 5,5—6) с применением метилтимолового синего в качестве индикатора. $Sn^{4+}$ маскируют р-ром $NH_4F$, а $Sb^{3+}$ — винной к-той. К пробе, содержащей < 50 *мг* $Sn^{2+}$, < 50 *мг* $Sn^{4+}$ и < 10 *мг* $Sb^{3+}$, прибавляют 10 *мл* 1%-ного р-ра $NH_4F$ и 2 *мл* 1%-ной винной к-ты (только в присутствии $Sb^{3+}$). Кислый р-р предварительно нейтрализуют пиридином, а затем устанавливают pH 5,5—6 пиридин-ацетатным буферным р-ром (40 *мл* лед. уксусной к-ты и 160 *мл* пиридина смешивают и разбавляют водой до 1 *л*), прибавляют индикатор (смесь метилтимолового синего с $KNO_3$ в отношении 1 : 100) и титруют 0,05 *M* р-ром комплексона III до перехода синей окраски через фиолетовую и розовую в ярко-желтую. В присутствии избытка $NH_4F$ или винной к-ты переход окраски менее четкий и результаты получаются заниженными. Щел. и щел.-зем. элементы титрованию не мешают, оксалаты и цитраты мешают. При определении 27—53 *мг* $Sn^{2+}$ в присутствии равных кол-в $Sn^{4+}$ (или 10—20 *мг* $Sb^{3+}$) относительная ошибка определения колеблется от —0,2 до —1,6%. Сообщение XLV см. РЖХим, 1961, 1Д73.

В. Лукьянов

6Д108. **Определение свинца в свинцовых рудах методом комплексонометрического титрования.** Гуань Синь-юань. «Хуасюэ тунбао, Huaxue tongbao», 1960, № 7, 43—45 (кит.).—Описан метод комплексонометрич. определения Pb в Pb-рудах с использованием ксиленолового оранжевого (I) в качестве индикатора в среде ацетатного буферного р-ра (pH 5,4—5,9), служащего одновременно р-рителем для $PbSO_4$. 0,2—0,5 *г* пробы нагревают с 15 *мл* конц. HCl в течение 10 мин., затем прибавляют 5 *мл* конц. $HNO_3$ и нагревают до полного растворения пробы. К полученному р-ру прибавляют 10 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 1) и выпаривают до появления обильных белых паров $H_2SO_4$. К охлажд. остатку прибавляют 50 *мл* воды и кипятят несколько минут. По охлаждении осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают 2%-ным р-ром $H_2SO_4$ (до отрицательной р-ции на $Fe^{3+}$), смывают водой в стакан, в котором проводилось осаждение, и растворяют при нагревании в течение 10 мин. в $\sim$30 *мл* буферного р-ра (30 *г* $CH_3COONH_4$ растворяют в 70 *мл* воды, содержащей 1 *мл* лед. $CH_3COOH$; перед употреблением р-р разбавляют в 2 раза водой). Полученный р-р охлаждают, разбавляют водой до $\sim$100 *мл*, прибавляют 0,1 *г* I (смесь I : $KNO_3$ = 1 : 100) и титруют 0,025 *M* р-ром комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски в желтую. Метод пригоден для определения 12,76—85,84% Pb с высокой точностью. Присутствие Ca не мешает определению Pb.

А. Петренко

6Д109. **Кислотный хром чистоголубой В, как реактив на титан, цирконий, гафний и торий.** Шеянова Ф. Р., Ганина В. И. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 1, 101—105.—Установлено, что кислотный хром чисто-голубой В (I) при pH 2—5 образует с $Ti^{4+}$, Zr, Hf и Th комплексы преимущественно фиолетового цвета. Zr реагирует с I также и в среде 1—2 н. $HNO_3$ при нагревании. Открываемый минимум каждого элемента 2—2,5 *γ/мл*. В состав комплексов металл и I входят в соотношении 1 : 2. При определении Zr к подкисленному р-ру, содержащему 2—10 γ Zr в виде нитрата (в небольшой мерной колбе), прибавляют 4 *мл* буферного р-ра с pH 5, вводят 0,2 *мл* 0,05%-ного водн. р-ра I, разбавляют водой, перемешивают и фотометрируют с зеленым светофильтром в 2-*см* кюветах. При определении Zr в Mg-сплавах образец (20—30 *мг*) растворяют в $HNO_3$ (1 : 1), упаривают, разбавляют 0,001 н. р-ром $HNO_3$ до 50 *мл* и фотометрируют. При содержании Zr 0,3—0,5% относительная ошибка определения составляет 2,1—5,9%.

В. Лукьянов

6Д110. **Аналитическая химия циркония. I. Применение *о*-крезотиновой и 4-аминосалициловой кислот для определения циркония.** Subbanna V. V., Bhattacharya A. K. Analytical chemistry of zirconium. 1. O-cresotic acid and 4-aminosalicylic acid in the determination of zirconium. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 2, 145—146 (англ.; рез. франц., нем.).—*о*-Крезотиновая (I) и 4-аминосалициловая (II) к-ты осаждают Zr и могут быть применены для гравиметрич. определения. К горячему (80°) р-ру пробы, содержащему 2,5—250 *мг* $ZrO_2$, и имеющему pH 1,4—5,4 (при осаж-

дении с помощью I) или 1,4—3,3 (при осаждении р-ром II), прибавляют 1%-ный р-р I или II до полного осаждения Zr, выдерживают 10 мин., фильтруют через бумажный фильтр, осадок промывают горячей водой, высушивают, прокаливают и взвешивают в виде $ZrO_2$. I более чувствителен и образует легче фильтрующийся осадок, чем II. Определению не мешают $Bi^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Ce^{4+}$, $Mn^{2+}$, $Mo^{6+}$ и $V^{4+}$. Мешает Th. В присутствии $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$ и $UO_2^{2+}$ необходимо переосаждение.

В. Лукьянов

6Д111. **Определение циркония комплексонометрическим методом после отделения в виде циркониево-магниевой соли.** Endo Coshihide, Takagi Hajime. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, **9**, № 6, 503—507 (японск.; рез. англ.).—Кислый р-р, содержащий $Zr^{4+}$, обрабатывают комплексоном III (для маскирования посторонних элементов), прибавляют 10 *мл* 10%-ной $H_2O_2$ и избыток соли Mg, перемешивают при комнатной т-ре, устанавливают pH 8,8 и выдерживают 10—15 мин. для выделения осадка. Осадок фильтруют, промывают холодной водой, прокаливают, сплавляют с $KHSO_4$ и выщелачивают плав 100 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 10). К р-ру прибавляют 10 *мл* 50%-ного р-ра ацетата аммония и избыток комплексона III, устанавливают pH 5—6, нагревают (для образования комплексоната Zr (и избыток комплексона III оттитровывают при pH 3 р-ром $Cu^{2+}$ по 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолу. Определению мешают Al и редкоземельные элементы.

В. Лукьянов

6Д112. **Фотоколориметрическое определение циркония в виде фосфорно-молибдено-циркониевого комплекса.** Вейцман Р. М. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 8, 927—929.—Установлены оптимальные условия фотометрич. определения Zr в виде фосфорно-молибдено-циркониевого комплекса (I), восстанавливаемого р-ром $SnCl_2$ с образованием синей окраски. I образуется в сернокислой или уксуснокислой среде при pH-3; оптимальная конц-ия $(NH_4)_2HPO_4$ — 0,004 *M*. Избыток молибдата аммония не должен превышать 0,005 *моль/л* во избежание образования фосфорномолибденовой к-ты. Восстановление р-ром $SnCl_2$ производят в 2 н. $H_2SO_4$ в присутствии цитрата K (для предотвращения гидролиза Zr). Интенсивность синей окраски увеличивается в присутствии комплексона III и при уменьшении кислотности р-ра; при конц-ии к-ты < 1 н. наблюдается резкое увеличение оптич. плотности р-ра, по-видимому, вследствие восстановления избыточного Mo. Интенсивность синей окраски зависит также от продолжительности действия к-ты на **I**. Закон Бера соблюдается при конц-ии Zr 20—500 γ на 100 *мл*. Определению Zr не мешают W, Co, Ta, Fe (5-кратное кол-во) и Nb при соотношении Zr : Nb > > 10 : 1. При соотношении Zr : Nb < 5 : 1 результаты могут быть завышены на > 10%. Ti мешает при содержании 2 *мг* на 200 *мл*. На основе полученных данных разработана методика определения Zr. К 20 *мл* р-ра сульфата Zr (1—25 *мг* Zr) прибавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра тартрата K, нейтрализуют аммиаком по конго и разбавляют водой до 200 *мл*. К 20 *мл* полученного р-ра прибавляют 20 *мл* воды, 0,5 *мл* 5%-ного р-ра $(NH_4)_2HPO_4$ и 3 *мл* 10%-ного р-ра молибдата аммония, осторожно нейтрализуют р-ром $H_2SO_4$ (1 : 4) до синей окраски бумаги конго и разбавляют водой до 100 *мл*. Через 10—15 мин. к 20 *мл* полученного желтого р-ра прибавляют 15 *мл* 4%-ного р-ра комплексона III, немедленно вводят 10 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 4) (начало прибавления $H_2SO_4$ фиксируют по секундомеру), через 30 сек. прибавляют 1 *мл* 0,1%-ного р-ра $SnCl_2$, перемешивают 2—5 сек., разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют с красным светофильтром в 20-*см* кюветах.

В. Лукьянов

6Д113. **Спектрофотометрическое определение циркония в сплаве на основе магния.** Shibata Shozo, Ishiguro Yoshio, Matsumae Teiichi. Spectrophotometric determination of zirconium in magnesium-base alloy. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 4, 384—387 (англ.; рез. франц., нем.).—Неоторон (I) при pH 1,6—2,0 образует с Zr синий комплекс с максимумом светопоглощения при 578 *mμ* (светопоглощение **I** в этой области незначительно), пригодный для спектрофотометрич. определения Zr. Установлено, что в состав комплекса Zr и I входят в соотношении 2 : 1. Мол. коэф. светопоглощения комплекса равен 2400. Окраска развивается в течение 1 часа и при комнатной т-ре устойчива по крайней мере 4 часа. Закон Бера соблюдается при конц-ии Zr < 500 γ на 25 *мл*. Определению Zr мешают Th, Nb, Ta, $PO_4^{3-}$, $ClO_4^-$, $C_2O_4^{2-}$, цитрат и тартрат. Не мешают Al, Mg, Cu, Fe, Ce, Ti, U, $CH_3COO^-$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$ и $NO_3^-$. 1 *г* сплава растворяют при нагревании в 20 *мл* HCl (1 : 1), охлаждают, нейтрализуют аммиаком и разбавляют водой до 200 *мл*. 10 *мл* р-ра переносят в мерную колбу на 25 *мл*, содержащую 2 *мл* 0,1%-ного водн. р-ра **I** и 5 *мл* буферного р-ра с pH 1,6—2,0 (готовят смешением 0,2 н. KCl и 0,2 н. HCl), разбавляют водой до метки, перемешивают, выдерживают 1 час и спектрофотометрируют при 578 *mμ*, применяя в качестве р-ра сравнения р-р образца Mg-сплава без Zr.

В. Лукьянов

6Д114. **2,5-диокси-*n*-бензохинон как аналитический реактив для гравиметрического определения тория и циркония.** Jain B. D., Singhal S. P. 2 : 5-dihydroxy-*p*-benzoquinone as an analytical reagent for the gravimetric determination of thorium and zirconium. «Talanta», 1960, 4, № 3, 178—181 (англ.; рез. нем., франц.).—Установлено, что 2,5-диокси-*n*-бензохинон (I) из 1 н. HCl количественно осаждает Th в присутствии ⩽ 15-кратных весовых кол-в La, $Ce^{4+}$, $Ce^{3+}$, U, а также осаждает Zr в присутствии ⩽ 10-кратных кол-в Ti (Th и Zr в отсутствие посторонних элементов количественно осаждаются также из 2 н. HCl). $Ce^{4+}$ осаждается количественно лишь при pH 3. Выделяющиеся фиолетовые осадки (при pH > 0,5 студенистые, а в более кислых р-рах — кристаллические) слабо растворимы в воде, разб. этаноле и разб. $CH_3COOH$. На основе полученных данных разработаны методы определения Th и Zr. Для определения Th к анализируемому р-ру (1 н. по HCl), содержащему ~50 *мг* $ThO_2$ и < 15-кратные весовые кол-ва $La_2O_3$, $CeO_2$, $Ce_2O_3$ и $U_3O_8$, прибавляют ~0,4 *г* твердого **I** или его водн. р-ра, кипятят 1—2 мин. и охлаждают до комнатной т-ры. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 200 *мл* 0,2%-ного р-ра **I** в 1 н. HCl, высушивают и прокаливают до $ThO_2$. При определении 48,6 *мг* $ThO_2$ в присутствии 50—750 *мг* окислов вышеуказанных элементов абс. ошибка не превышает ± 0,2 *мг* $ThO_2$. Осаждение Zr в присутствии Ti производят аналогично. $Fe^{3+}$ мешает определению Zr. При определении 35,0 *мг* $ZrO_2$ в присутствии 21,6—324,0 *мг* $TiO_2$ абс. ошибка определения не превышает —0,2 *мг* $ZrO_2$.

В. Лукьянов

6Д115. **Комплексонометрический метод определения тория и циркония в магниевых сплавах.** Володарская Р. С. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 8, 925—927.—Разработан комплексонометрич. метод определения Th (< 4%) и Zr (< 1%) в Mg-сплавах. Определению Th мешают Zr и $Ce^{4+}$; первый отделяют осаждением фениларсоновой к-той, второй — восстанавливают аскорбиновой к-той. При определении Th в сплавах, не содержащих Zr, образец (1 *г*) растворяют в 30 *мл* HCl (1 : 1), нейтрализуют аммиаком по конго, прибавляют 1 *мл* 0,1%-ного р-ра арсеназо и титруют 0,025 н. р-ром комплексона III до перехода сине-лиловой окраски в розовую. Определению не мешают Mg, Zn, Al, Mn, Cd, $Ce^{3+}$, Nd, Pr и La, а также Cu, Ni и Pb (< 0,02, 0,5 и 0,1% соответственно). При определении Th в сплавах, содержащих Zr, последний осаждают из солянокислого р-ра прибавлением 2—3 *мл* 1%-ного р-ра фениларсоновой к-ты, осадок отфильтровывают и в

аликвотной порции фильтрата определяют Th. При определении Zr в сплавах, не содержащих Th, в сильно солянокислый р-р ($\sim$20%-ный по HCl) вводят 0,025 н. р-р комплексона III с избытком в 4—5 *мл*, кипятят 2—3 мин., охлаждают до 40—50°, нейтрализуют аммиаком по конго (pH 2,0—2,5), прибавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра сульфосалициловой к-ты и избыток комплексона III оттитровывают 0,025 н. р-ром $FeCl_3$ до перехода желтой окраски в розоватую. Не мешают Mg, Ag, Cd, Zn, Al, Mn, Nd, Pr и La. Th мешает, и в его присутствии Zr предварительно выделяют осаждением фениларсоновой к-той из р-ра 10%-ного по HCl, осадок переводят в р-р сплавлением и далее титруют Zr как описано выше. В. Лукьянов

6Д116. **Аналитическая химия тория. Сообщ. 2. Комплексонометрическое определение тория в монацитовых концентратах после отделения его на катионите КУ-2.** Черников Ю. А., Лукьянов В. Ф., Козлова А. Б. «Ж. аналит. химии», 1960, **15**, № 4, 452—454 (рез. англ.).—Разработан метод комплексометрич. определения Th в монацитах после выделения из солянокислого р-ра сорбцией на катионите КУ-2. Для предотвращения сорбции Zr его связывают в анионный комплекс винной или триоксиглутаровой к-той. Значительная часть фосфата отделяется при разложении пробы сплавлением с $Na_2O_2$ и выщелачивании плава водой; оставшийся фосфат сорбции Th не мешает. Th десорбируют карбонатом аммония, р-р подкисляют и титруют комплексоном III при pH 2,4—2,6 по ксиленовому оранжевому. 2 *г* монацитового концентрата сплавляют с 10—12 *г* $Na_2O_2$ при 600—650° в корундовом или Fe-тигле, плав выщелачивают горячей водой, осадок отфильтровывают, промывают 5%-ным р-ром NaOH и растворяют в горячей HCl (1 : 1). Р-р выпаривают почти досуха, прибавляют 20 *мл* конц. HCl и 20 *мл* воды и отфильтровывают осадок, содержащий фосфат Zr. К р-ру и промывным водам прибавляют 5 *мл* 20%-ного р-ра триоксиглутаровой или винной к-ты и разбавляют водой до 100 *мл*. 25 *мл* р-ра пропускают со скоростью 1 *мл/мин* через колонку (длина 24, диам. 1,5 *см*), заполненную 20—25 *мл* катионита КУ-2 с размером зерен 0,16—0,3 *мм* (катионит предварительно промывают 20%-ной HCl до отрицательной р-ции на $Fe^{3+}$ с роданидом). Колонку промывают 70 *мл* 20%-ной HCl (порциями по 10—15 *мл*) и 50 *мл* 20%-ного р-ра $NH_4Cl$. Th элюируют 50 *мл* 20%-ного р-ра $(NH_4)_2CO_3$ (порциями по 5—7 *мл*) и 20—30 *мл* воды. Карбонат разрушают р-ром HCl (1 : 1), полученный р-р (130—150 *мл*) кипятят 2—3 мин., прибавляют р-р $NH_4OH$ (1 : 1) до pH 2,4—2,6 по α-динитрофенолу, вводят 1—2 капли HCl (1 : 1), 2 капли 0,5%-ного водн. р-ра ксиленолового оранжевого и титруют $\sim$0,02 *M* р-ром комплексона III до перехода малиново-красной окраски в лимонно-желтую. Сообщение 1 см. РЖХим, 1960, № 7, 26266. В. Лукьянов

6Д117. **Определение тория при помощи оксихинальдина.** Corsini A., Graham R. P. Thorium determinations with 8-hydroxyquinaldine. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 3, 248—256 (англ.; рез. франц., нем.).—Установлено, что при pH 6,1—11 оксихинальдин (I) количественно осаждает Th (при содержании Th > 0,012 *мг/мл*) в виде комплекса с соотношением Th : I = 1 : 4. Для осаждения необходим $\sim$70%-ный избыток I. С комплексом соосаждается некоторая часть реактива, который во время высушивания при 110° улетучивается. На основе полученных данных разработан гравиметрич. метод определения Th. Пробу (50 *мл* р-ра Th с конц-ией < 0,7 *мг/мл*) нагревают до $\sim$70°, медленно прибавляют 8,0 *мл* р-ра I (2 *г* I растворяют в 6,3 *мл* лед. $CH_3COOH$ и разбавляют водой до 100 *мл*), вводят 2,0 *г* $CH_3COONH_4$, растворенного в 10 *мл* горячей (70°) воды, прибавляют 1 *M* $NH_4OH$ до pH 8—9 и выдерживают 1 час при $\sim$70°. Не обмывая часового стекла (содержащего часть возогнанного I), стакан несколько охлаждают, осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр средней плотности, промывают $\sim$75 *мл* горячего 0,15 *M* р-ра $NH_4OH$, сушат 1 час при 110 ± 5° и взвешивают в виде $Th(C_{10}H_8ON)_4$. Определение также можно заканчивать бромометрич. методом. В. Лукьянов

6Д118. **Проверка определения тория при помощи 2-*n*-сульфофенилазо-1,8- диоксинафтолин-3,6 -дисульфокислоты.** Cooper J. A., Vernon M. J. A reinvestigation of the determination of thorium with spadns. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 4, 351—354 (англ.; рез. франц., нем.).—В ранее опубликованной работе по фотометрич. определению Th при помощи 2-*n*-сульфофенилазо -1,8- диоксинафталин- 3,6- дисульфокислоты (I) (РЖХим, 1957, № 18, 60846) отмечалась высокая чувствительность р-ции: определяемый минимум 0,04 γ Th в ацетатном буферном р-ре. Точное совпадение положений максимумов и минимумов спектров поглощения синтезированного реактива и его комплекса с Th с данными предыдущей работы (см. ссылку) подтвердило идентичность синтезированного I с используемым в вышеуказанной работе, однако р-ция оказалась значительно менее чувствительной: определяемый минимум 10 γ Th (при pH 3,1). Кроме того, выявилось, что ацетат сильно маскирует р-цию, вследствие чего применять его в качестве буферного р-ра не рекомендуется. В состав комплекса Th и I входят в соотношении 1 : 1. В. Лукьянов

6Д119. **Кондуктометрическое определение тория в разбавленных растворах хлорида тория.** Menon P. G. Conductometric estimation of thorium in dilute thorium chloride. «Z. analyt. Chem.», 1960, **176**, № 4, 264—269 (англ.).—Изучено кондуктометрич. титрование разб. р-ров $ThCl_4$ (0,001, 0,0005 и 0,00033 *M*) р-рами $H_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$ и $AgNO_3$. Установлено, что наилучшим титрантом для быстрого определения Th является $H_2C_2O_4$ (миним. ошибка определения + 0,5%). Титрование р-рами $(NH_4)_2C_2O_4$ и $AgNO_3$ не дает удовлетворительных результатов. При титровании $ThCl_4$ р-ром $(NH_4)_2C_2O_4$ обнаружена ступенчатая диссоциация $ThCl_4$ на $ThCl_2^{2+}$, $ThCl^{3+}$ и $Th^{4+}$. На кривой титрования смеси $ThCl_4$ и $CeCl_3$ обнаружен один перегиб, соответствующий полному осаждению Th и Ce (миним. ошибка 1,43%). Ф. Трахтенберг

6Д120. **Экстрагирование и пламенноспектрофотометрическое определение ванадия.** Stander Cornelius M. Extraction and flame spectrophotometric determination of vanadium. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 10, 1296—1299 (англ.).—Разработаны условия определения V с помощью спектрофотометра Бекман DU с фотоумножителем и горелкой для ацетиленово-кислородного пламени при введении V в пламя в виде ацетилацетатного р-ра купфероната $V^{4+}$. Определение производится по пику мол. полосы (МП) VO при 550 *мμ*. Интенсивность МП возрастает с увеличением давления $C_2H_2$ в горелке (0,07—0,56 *кг/см²*) и мало зависит от изменения давления $O_2$ (0,35—0,56 *кг/см²*). Чувствительность определения V равна 1 γ/*мл*. Калибровочный график прямолинеен в области конц-ии V 1—100 γ/*мл*. Ce, Ta, Sn, Th, W и U не мешают определению V при конц-ии до 200—400 γ/*мл*. Ряд других элементов мешают определению, давая в спектре пламени МП или сплошное излучение. При определении 100 γ/*мл* V допустимо наличие в р-ре элементов в конц-ии (в γ/*мл*): Cu < 50, Fe < 10, Nb < 20, Ti < 10 и Zr < 40. Разработаны методики определения V в сталях, феррохроме и магнетитильмените. После перевеления образца в р-р (стали растворяют в $H_2SO_4$, феррохром и магнетитильменит — сплавляют с $Na_2O_2$ и отделяют гидроокиси Fe, Cu, Nb, Ti и Zr) производят электролиз с Hg-катодом для удаления Fe, а также Cu, Sn и Mo. Полученный р-р нейтрализуют аммиаком, подкисляют р-ром $H_2SO_4$ до конц-ии ее 0,5 н. и экстрагируют 3 раза ацетилацетатом, добавляя каждый раз по

0,025—0,05 *г* купферона. Экстракт разбавляют ацетилацетатом до 25—50 *мл* и фотометрируют. Метод дает хорошие результаты при содержании V 0,15—1,1%.

Н. Полуэктов

6Д121. **Комплексонометрический метод определения ниобия в железе и стали.** Wakamatsu Shigeo. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, **9**, № 7, 587—591 (японск.; рез. англ.).—К образцу (2—12 *мг* Nb) прибавляют конц. HCl, конц. $H_2SO_4$ р-р соли Zn ($\sim$0,2 *M*), ацетон и 1 *мл* 30%-ного р-ра $H_2O_2$, разбавляют водой до 70 *мл* и нейтрализуют р-ром $NH_4OH$ до pH 6,0—6,5 (при этом Nb(5+) соосаждается с $Zn^{2+}$, образуя соединение, в которое Nb и Zn входят в соотношении 2,63). Через 2 часа осадок отфильтровывают, промывают 3—4 раза промывным р-ром (смешивают 800 *мл* воды, 10 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 200 *мл* ацетона и нейтрализуют р-ром $NH_4OH$ до pH 6,0) и растворяют в 20 *мл* HCl (1 : 3). К полученному р-ру прибавляют комплексон III (I) в небольшом избытке по отношению к Zn и 5 *мл* 50%-ного р-ра $CH_3COONH_4$, вводят $NH_4OH$ до pH 5—6, и избыток I оттитровывают р-ром $CuSO_4$ с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в качестве индикатора. Кол-во Nb рассчитывают по ф-ле: 1 *мл* 0,01 *M* р-ра I = 0,00172 *г* Nb. В присутствии Ta определяется Nb + Ta. Определению не мешают небольшие кол-ва Fe, Ti, W и Mo.

В. Иванов

6Д122. **Рентгенографическое определение продуктов химических реакций при спектральном определении тантала.** Тарасевич Н. И., Семененко К. А., Семененко К. Н. «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1960, № 3, 37—39.—При спектральном определении Ta в результате хим. р-ций, протекающих в кратере угольного электрода, образуется ряд соединений Ta (РЖХим, 1959, № 12, 42083). $Ta_2O_5$ при взаимодействии с угольным электродом образует главным образом тетрагон. фазу, в которой $a = 4{,}73 \pm 0{,}01$ Å и $c = 3{,}05 \pm 0{,}001$ Å. Эта фаза, по-видимому, представляет собой $TiO_2$ (РЖХим, 1955, № 10, 18192). В исследуемой смеси обнаружено также две модификации $Ta_2O_5$, высокотемпературная $\alpha$-$Ta_2O_5$, имеющая тетрагон. решетку с $a = 3{,}80$ Å и $c = 35{,}60$ Å, и модификация, впервые обнаруженная Ю. П. Симановым (РЖХим, 1955, № 15, 31425). Изучение продуктов р-ций $Ta_2O_5 + C$; $Ta_2O_5 + SiO_2 + C$ и $Ta_2O_5 + Si + C$ показало, что восстановление $Ta_2O_5$ полнее всего происходит в присутствии свободного Si. В этом случае в продуктах восстановления обнаружен TaO.

С. Гусинская

6Д123. **Фотометрическое определение хрома в сталях и алюминиевых сплавах.** Nordling Walter D. Photometric determination of chromium in steels and aluminum alloys. «Chemist — Analyst», 1960, **49**, № 3, 78—79, 88 (англ.).—Описан метод фотометрич. определения Cr с применением комплексона III (I) в качестве реактива. Метод исключает предварительное отделение многих элементов (Fe, Cu, Ni, Co, W, Mo). Использование высокой кислотности (pH 0,6—0,8) и аскорбиновой к-ты (II) обеспечивает избирательность р-ции. Определение Cr проводят непосредственно после растворения образца. При анализе сталей образец растворяют в смеси HCl и $HNO_3$. Избыток к-т удаляют упариванием с $H_2SO_4$ (1 : 1), р-р разбавляют и фильтруют для отделения W и Mo. Аликвотную порцию р-ра (5 *мл*) разбавляют до 30 *мл* водой, нагревают до кипения, добавляют 20%-ный р-р NaOH до появления осадка, подкисляют 4—5 каплями $H_2SO_4$ (1 : 1) и сверх этого прибавляют 6 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 4), вводят 0,15 *г* II и нагревают до кипения. По охлаждении прибавляют горячий 9%-ный р-р I, разбавляют горячей водой до 80 *мл* и помещают в кипящую водяную баню на 30 мин. Затем вводят 10 *мл* 3%-ной $H_2SO_4$, охлаждают до комнатной т-ры, разбавляют 30%-ной $H_2SO_4$ до 100 *мл*, перемешивают и измеряют светопоглощение р-ра при 538 *мμ*. Cr с I образует интенсивно окрашенный комплекс с окраской устойчивой в течение 2 час. При анализе алюминиевых сплавов 2,5 *г* образца растворяют в 50 *мл* 30%-ной $HBF_4$. При этом Cu не растворяется и определению не мешает. Дальнейший ход определения аналогичен выше описанному, за исключением того, что кол-ва I и II составляют 0,5 и 0,2 *г* соответственно, а в анализируемый р-р вводят 2%-ную $H_2SO_4$. При определении Cr в стандартных образцах сталей и Al-сплавов с содержанием до 14% Ni и 2,9% Co получены удовлетворительные результаты.

Н. Басаргин

6Д124. **Спектрофотометрическое определение малых количеств урана при помощи оксихинолина.** Motojima Kenji, Yoshida Hiroyuki, Izawa Kimie. Spectrophotometric determination of small amounts of uranium with 8-quinolinol. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 9, 1083—1085 (англ.).—Разработан спектрофотометрич. метод определения U, основанный на экстрагировании оксихинолината $UO_2^{2+}$ при pH 6,5—9 и измерении светопоглощения органич. фазы при 380 *мμ*. Окраска р-ра устойчива по меньшей мере 72 часа. Закон Бера соблюдается при конц-ии U 10—40 *γ/мл* (при использовании 1-*см* кювет). Определению U мешают $F^-$, $CO_3^{2-}$ и $PO_4^{3-}$. При определении U в присутствии посторонних катионов полученный экстракт делят на две порции и из одной из них U реэкстрагируют р-ром $(NH_4)_2CO_3$; затем измеряют светопоглощение каждой порции и по разности вычисляют содержание U. При таком способе определения мешают элементы, также образующие карбонатные комплексы, однако добавлением комплексона III можно устранить влияние многих из них, в том числе Th и редкоземельных элементов. При введении в анализируемый р-р 5 *мл* 5%-ного р-ра комплексона III (конечный объем р-ра 50 *мл*) можно определить 50—500 γ U в присутствии 5 *мг* Th и 200 γ U в присутствии 10 *мг* La, Y или Sm.

В. Лукьянов

6Д125. **Спектрофотометрическое определение урана с применением раствора бензогидроксамовой кислоты в гексаноле-1.** Meloan Clifton E., Holkeboer Paul, Brandt Warren W. Spectrophotometric determination of uranium with benzohydroxamic acid in 1-hexanol. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 7, 791—793 (англ.).—$UO_2^{2+}$ реагирует с бензогидроксамовой к-той (I) с образованием комплексов 1 : 1 и 1 : 2. В кислых р-рах образуется преимущественно комплекс 1 : 1, в щелочных — комплекс 1 : 2. При конц-ии $UO_2^{2+} > 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ *M* и pH $\sim$6 большой избыток реактива способствует осаждению $UO_2^{2+}$ в форме $UO_2(C_6H_5CONHO)_2 \cdot H_2O$. Гексанол-1 при pH $6{,}2 \pm 0{,}1$ экстрагирует этот комплекс и, экстракт имеет максимум поглощения при 380 *мμ*. Необходимо применять свежеперегнанный экстрагент, так как уже через несколько дней после его очистки U извлекается неколичественно вследствие образования $H_2O_2$. Проверка устойчивости р-ра I показала, что при pH 2,2 0,01 *M* р-р I более устойчив, чем при pH 6,7. Для определения U к анализируемому р-ру $UO_2^{2+}$ (конц-ия $UO_2^{2+} \leqslant 5 \cdot 10^{-5}$ *M*) добавляют 10 *мл* 0,1 *M* I, разбавляют водой до 50—100 *мл*, с помощью 0,3 *M* р-ра NaOH устанавливают pH $6{,}2 \pm 0{,}1$ и экстрагируют образовавшийся комплекс 25 *мл* гексанола-1. Экстракт спектрофотометрируют при 380 *мμ* с применением гексанола в качестве р-ра сравнения. Мешают сильные окислители и восстановители, а также $Al^{3+}$, $Sn^{4+}$, $Zr^{4+}$ и $Ti^{4+}$.

В. Лукьянов

6Д126. **Прямое определение урана в концентратах спектрофотометрическим титрованием сульфатом трехвалентного железа.** Florence T. M. The direct determination of uranium in concentrates by spectrophotometric titration with ferric sulphate. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 3, 282—288 (англ.; рез. франц., нем.).—Разработан метод спектрофотометрич. титрования U р-ром $Fe^{3+}$ после восстановления $UO_2^{2+}$ до $U^{4+}$ амальгамой Bi. Пробу, содержащую 50—100 *мг* $U_3O_8$, растворяют

**ряют** в 10 *мл* 2,5 н. $HClO_4$, выпаривают до появления дыма $HClO_4$ и продолжают нагревание до получения белого осадка $SiO_2$. Остаток разбавляют водой и фильтруют; осадок промывают горячим 0,1 н. р-ром $H_2SO_4$, к фильтрату прибавляют 5 *мл* конц. $H_2SO_4$, охлаждают и разбавляют водой до 25 *мл*. 15 *мл* р-ра восстанавливают жидкой амальгамой Bi при нагревании в токе $N_2$, прибавляют 5 *мл* воды, перемешивают, отбирают 5 *мл* жидкости в кювету для титрования и титруют при 650 *мμ* 0,1 н. р-ром $NH_4Fe(SO_4)_2$ в токе $N_2$. В показания оптич. плотности вводят поправку на разбавление. Не мешают Ce, Co, Cr, Fe, Ni, P, Sb, Sn, Ti и W. Cu, Mo и V допустимы в конц-иях 3, 2 и 5% по отношению к U соответственно. Большие их кол-ва мешают, индуцируя окисление U кислородом воздуха. Большие кол-ва $Fe^{2+}$ сильно замедляют титрование, в этом случае конц-ию $H_2SO_4$ понижают до 0,5 н.

В. Лукьянов

6Д127. **К вопросу об экстракции урана.** Pfeifer V., Hecht F. Ein Beitrag zur Extraktion des Urans. «Mikrochim. acta», 1960, № 3, 378—389 (нем.; рез. англ., франц.).—Описан метод определения малых кол-в U в породах и различных материалах, основанный на экстрагировании $UO_2(NO_3)_2$ трибутилфосфатом (в циклогексане) из азотнокислых р-ров. W и Mo, мешающие последующему полярографич. определению U, предварительно удаляют экстрагированием р-ром бензоиноксима в $CHCl_3$. Из трибутилфосфатного р-ра U реэкстрагируют р-ром $(NH_4)_2CO_3$, реэкстракт подкисляют азотной кислотой и снова экстрагируют U трибутилфосфатом. Затем U реэкстрагируют р-ром $H_2C_2O_4$, реэкстракт упаривают досуха и осторожно прокаливают (для разрушения $H_2C_2O_4$). Остаток растворяют в смеси конц. HCl и $HNO_3$ и снова выпаривают досуха. По охлаждении осадок растворяют в 10 *мл* 0,01 н. $HNO_3$ и в аликвотной порции р-ра, содержащей $< 5$ γ U, производят полярографич. определение U по каталитич. волне нитрата.

В. Лукьянов

6Д128. **Пиридил-(2-азо-4)-резорцин как реагент для фотометрического определения урана.** Бусев А. И., Иванов В. М. «Вестн. Моск. ун-та». Химия, 1960, № 3, 52—60.—Пиридил-(2-азо-4)-резорцин (**I**) образует с рядом катионов ($Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Pb^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Zr^{4+}$, $Th^{4+}$, $UO_2^{2+}$) при pH 7—8 комплексы преимущественно с малиновой окраской. Чувствительность р-ции с $UO_2^{2+}$ наиболее высока и составляет 0,02 γ/*мл*. Максимум светопоглощения комплекса **I** с $UO_2^{2+}$ находится при 510 *мμ*, а реактива в тех же условиях — при 410 *мμ*. I и U взаимодействуют в отношении 1 : 1. Закон Бера соблюдается для р-ров с конц-ией U $\leqslant 16$ γ/*мл*. Комплекс экстрагируется рядом органич. р-рителей, из которых спирты и сложные эфиры экстрагируют более полно (66—92%). Фотометрич. определению U мешают $Cu^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Pb^{2+}$, $Bi^{3+}$, $Hg^{+}$, $Sb^{3+}$, $Sb^{5+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $La^{3+}$ (образуют осадки), $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Th^{4+}$ (образуют окрашенные комплексы. Для определения U в минералах их разлагают $HNO_3$, U отделяют от Al и Fe с применением $(NH_4)_2CO_3$, к полученному фильтрату (после подкисления его $HNO_3$ для разрушения карбонатного комплекса урана) прибавляют боратный буферный р-р (pH 7,53), р-р **I** и спектрофотометрируют при 510 *мμ* в 1-*см* кюветах, применяя в качестве р-ра сравнения р-р **I**.

В. Лукьянов

6Д129. **Масс-спектрометрический метод определения изотопного состава урана.** Tabor C. D. Mass spectrometry for uranium isotopic measurements. «Rev. Ser. Developm. Peaceful Applic. Nucl. Energy», 1960, № 5, 47 pp. (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Обзор (по материалам атомных предприятий США) масс-спектрометрич. аппаратуры, способов приготовления проб и обработки результатов измерений при определении изотопного состава U. Описана система напуска в масс-спектрометр паров $UF_6$ с пневматически управляемым дозирующим устройством (скорость $\sim$0,5 *мг* $UF_6$ в час). Анализ производится как на образцах $UF_6$ при помощи ионного источника с электронной бомбардировкой, так и на твердых образцах $U_3O_8$ при помощи источника с поверхностной ионизацией. Описаны основные методы приготовления $UF_6$ и $U_3O_8$. Образцы урана для анализа методом поверхностной ионизации получают упариванием р-ра $UO_2(NO_3)_2$ на W-ленте. Приведена методика составления смесей с заданным изотопным составом на основе $UF_6$ и $U_3O_8$. В случае $UF_6$ вычисленные кол-ва $UF_6$ из двух эталонных материалов в вакууме переводят в общий контейнер. Смесь сжимают и тщательно перемешивают. Очистка $UF_6$ производится дистилляцией; летучие примеси удаляются эвакуированием при 0°. Метод с $U_3O_8$ является более точным и позволяет приготовлять смеси в кол-ве 2—50 *г*. Взвешенные кол-ва двух эталонных образцов $U_3O_8$ разного изотопного состава растворяют в $HNO_3$, снова выделяют гидроокись, осадок заливают 48%-ной HF, выпаривают в Pt-чашках и прокаливают при 850° в атмосфере водяного пара $\sim$1 час, после чего прокаливают еще 15 час. без пара до постоянного веса и обрабатывают 8 н. р-ром $HNO_3$. Полученный р-р упаривают под инфракрасной лампой и осадок прокаливают при 800° в атмосфере, обогащенной $O_2$ до почернения остатка. Все операции, начиная с обработки окисла р-ром HF, повторяют дважды. Описаны методики абс. измерения изотопного состава, относительного измерения с применением U-эталонов и определения U методом изотопного разбавления. Методику масс-спектрометрич. анализа U, принятую на атомных предприятиях Англии, см. РЖХим, 1960, № 24, 95536.

В. Васильев

6Д130. **Полярографическое определение марганца.** Sympson R. F., Caldwell V. E. Polarographic determination of manganese. «Chemist-Analyst», 1960, **49**, № 1, 19—20 (англ.).—Разработан полярографич. метод определения Mn, основанный на восстановлении на Hg-катоде комплекса $Mn^{3+}$ с этилендиаминди-(*о*-оксифенилуксусной) к-той (**I**) на фоне NaOH (pH 12,2—12,8). Образующаяся четкая волна пригодна для аналитич. целей. К анализируемому р-ру (5—25 *мг* $Mn^{2+}$ в 25—40 *мл* р-ра) прибавляют 10 *мл* 0,5 *М* р-ра **I**, 5 *мл* 2 *М* $CH_3COONa$, 1 *г* $Pb_3O_4$ (для окисления $Mn^{2+}$) и перемешивают 10 мин. Р-р фильтруют через стеклянный фильтр, осадок промывают 0,15 *М* р-ром NaOH (4 раза по 10 *мл*), фильтрат и промывную жидкость разбавляют водой до определенного объема, отбирают аликвотную порцию, удаляют растворенный $O_2$ и полярографируют от —0,2 до —0,45 *в* (относительно насыщ. к. э.). Определению Mn не мешают Pb, Al, Zn, Cd, $Cu^{2+}$, Ni, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$, Mg, Ca, Sr и Ba, если их конц-ии не превышают конц-ию избыточного **I**; мешает $Co^{2+}$.

Г. Прохорова

6Д131. **Быстрое определение марганца в марганцевых рудах.** Лю Юй-фэн, Лю Го-шэнь. «Хуасюэ тунбао, Huaxue tongbao, 1960, № 7, 39 (кит.).—Описан метод определения Mn в Mn-рудах, основанный на осаждении $MnO_2$ обработкой анализируемого р-ра посредством $KClO_3$ и на растворении осадка в избытке $H_2O_2$, который оттитровывают затем р-ром $KMnO_4$. К 0,5 *г* пробы прибавляют 10 *мл* конц. HCl, упаривают до $\sim$3 *мл*, вводят 15 *мл* конц. $HNO_3$ и 2—3 *г* $KClO_3$ и после выделения $MnO_2$ кипятят $\sim$10 мин. до прекращения выделения $Cl_2$. По охлаждении смесь разбавляют водой до 150 *мл*, прибавляют из микробюретки р-р $H_2O_2$ (смешивают 85 *мл* воды, 5 *мл* $H_2SO_4$ и 10 *мл* 30%-ной $H_2O_2$; полученный р-р стандартизуют по 0,1 н. $KMnO_4$) до полного растворения осадка и сверх этого еще 0,5—1 *мл* $H_2O_2$ и оттитровывают избыток $H_2O_2$ 0,1 н. р-ром $KMnO_4$. Одновременно проводят контрольный опыт. При определении 4,87—43,15% Mn ошибка колеблется от —0,14 до +0,17%.

А. Петренко

**6Д132. Экстракционно-фотометрическое определение следов железа с 1-нитрозо-2-нафтолом.** Бланк А. Б., Булгакова А. М. «Ж. аналит. химии», 1960, **15**, № 5, 605—609 (рез. англ.).—Разработан метод определения Fe в в-вах высокой степени чистоты, основанный на экстрагировании изоамиловым спиртом комплекса $Fe^{2+}$ с 1-нитрозо-2-нафтолом и последующем фотометрировании зеленого экстракта. $Fe^{3+}$ восстанавливают до $Fe^{2+}$ аскорбиновой к-той при pH 7,5 ± 0,5. Закон Бера соблюдается при содержании Fe 0,5—20 γ на 25 *мл*. Не мешают $Al^{3+}$, $Cd^{2+}$, $Mn^{2+}$, $MoO_4^{2-}$, $Pb^{2+}$, $Tl^{+}$, $UO_2^{2+}$, $Zn^{2+}$, Zr(4+), 4-кратные кол-ва Co, 5-кратные кол-ва Na и даже очень большие кол-ва цитрата, фосфата и тартрата. Мешают большие кол-ва $Ag^{+}$ и $Cu^{2+}$. Метод применен для определения $\geqslant 5\cdot10^{-6}$% Fe в йодиде натрия «особой чистоты» и $\geqslant 1{,}25\cdot10^{-5}$% Fe в винной к-те. 10 *г* йодида натрия растворяют в 25 *мл* р-ра тартрата аммония (7,5 *г* винной к-ты растворяют в небольшом кол-ве воды, прибавляют 2—3 капли р-ра фенолового красного, нейтрализуют р-ром $NH_4OH$, добавляют еще 15—18 капель индикатора и разбавляют водой до 1 *л*; перед употреблением добавляют на каждые 100 *мл* р-ра по 2 *мл* 3%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$), вводят 15 *мл* 10%-ного р-ра аскорбиновой к-ты, нейтрализуют по феноловому красному р-ром $NH_4OH$, вводят 5 *мл* 1-нитрозо-2-нафтола (1 *г/л*) и разбавляют водой до ~150 *мл*. Через 40—50 мин. комплекс экстрагируют дважды изоамиловым спиртом, насыщенным $CO_2$ (порциями по 15 и 10 *мл*). Экстракт фотометрируют в 5-*см* кюветах с красным светофильтром. Р-ром сравнения служит контрольный р-р, содержащий те же кол-ва реактивов. Определение Fe в винной к-те аналогично выше описанному с той разницей, что экстракт, полученный из бóльшей навески (4,5 *г*), фотометрируют, используя в качестве р-ра сравнения экстракт, полученный из меньшей навески (0,5 *г*). В полученный результат вносят поправку на содержание Fe в р-ре $NH_4OH$, затраченном на нейтр-цию винной к-ты. В. Типцова

**6Д133. Фотометрическое определение железа в виде азидного комплекса.** Kapitańczyk Kazimierz, Kurzawa Zbigniew, Prymiński Zygmunt. Fotokolorymetryczne oznaczanie żelaza jako kompleksu żelazowoazydkowego. «Chem. analit.» (Polska), 1960, **5**, № 3, 413—417 (польск.; рез. англ.).—Реакция $Fe^{3+}$ с $NaN_3$, протекающая с образованием азида железа (I), сообщающего р-рам интенсивную красную окраску, подробно изучена с целью ее применения для фотометрич. определения $Fe^{3+}$. Установлено, что оптимальным для образования I является pH 4,5—5,5 (в этих условиях интенсивность окраски достигает максим. значения и остается постоянной в течение > 10 час.). При pH > 5,8 р-ры I становятся мутными в результате выделения основного азида железа, а при pH < 4,0 (вследствие разложения I) окраска исчезает. Для определения $Fe^{3+}$ аликвотную порцию анализируемого р-ра (содержащую 0,05—4 *мг* $Fe^{3+}$) разбавляют водой до ~50 *мл*, прибавляют 30 *мл* 0,1 н. HCl, 5 *мл* 10%-ного р-ра $NaN_3$ дополняют водой до 10 *мл* и фотометрируют (фотоколориметр Ланге с зеленым светофильтром). Если анализируемый р-р содержит $Fe^{2+}$, то его предварительно окисляют конц. р-ром $HNO_3$ при нагревании. Чувствительность и точность определения $Fe^{3+}$ с применением $NaN_3$ такие же, как и при определении $Fe^{3+}$ в виде роданида. Определению $Fe^{3+}$ в виде I мешают $Cu^{2+}$ (> 2 *мг/л*), реагирующая с $NaN_3$ с образованием желто-зеленой окраски, а также $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, $Cr^{3+}$ (в кол-вах > 50 *мг/л*) вследствие собственной окраски и $Bi^{3+}$, $Sn^{4+}$ и $Ti^{4+}$, гидролизующиеся в условиях проведения определения. Разработанный метод успешно применен для определения Fe в бронзах и сточных водах. А. Немодрук

**6Д134. Новый метод определения металлического, двух- и трехвалентного железа в железосодержащих материалах.** Stoll Norbert, Wagner Armand. Nouvelle méthode de détermination du fer métallique, bivalent et trivalent dans les matières ferrifères. «Rev. univers. mines», 1960, **16**, № 10, 436—443 (франц.).—Описан метод определения металлич. Fe, FeO и $Fe_2O_3$ при их совместном присутствии. Для определения металлич. Fe пробу растворяют в кислотной смеси (в инертной атмосфере) и измеряют кол-во выделившегося $H_2$ методом газо-жидкостной хроматографии. Сумму Fe и FeO определяют перманганатометрич. титрованием; кол-во FeO находят по разности. Содержание $Fe_2O_3$ определяют по разности между общим содержанием Fe и суммой металлич. Fe и FeO. Растворение пробы ведут в аппарате, состоящем из колбы емк. 250 *мл*, капельной воронки, вводной трубки, капиллярной выводной трубки и газовой пипетки, соединенной резиновой трубкой со склянкой, наполненной подкисленной водой, содержащей несколько капель 0,1%-ного р-ра метилового оранжевого. Пробу (250 *мг*) вводят в колбу для растворения, предварительно промытую азотом, прибавляют из воронки 200 *мл* 0,5%-ной $H_3PO_4$, открывают краны у газовой пипетки, заполненной подкисленной водой, нагревают ~1 час (до окончания выделения $H_2$) и прибавляют из воронки 30 *мл* конц. HCl. Нагревание продолжают еще ~30 мин. для растворения окислов Fe, $H_2$ вытесняют из колбы и капиллярной трубки водой и полученный $H_2$ хроматографируют на газо-жидкостном хроматографе типа Бекман GG-1. Для определения суммы металлич. Fe и FeO р-р из колбы для растворения и капиллярной трубки переносят в фарфоровую чашку с 1 *л* воды, прибавляют 50 *мл* реактива Циммерманна—Рейнхардта и титруют 0,1 н. р-ром $KMnO_4$. Для определения общего содержания Fe к 0,5 *г* пробы прибавляют 50 *мл* воды и 30 *мл* конц. HCl, окисляют $Fe^{2+}$ до $Fe^{3+}$ при помощи 1 *г* $KClO_3$, $Cl_2$ удаляют кипячением. $Fe^{3+}$ снова восстанавливают до $Fe^{2+}$ при нагревании с $SnCl_2$, прибавляют 20 *мл* 5%-ного р-ра $HgCl_2$ и титруют $Fe^{2+}$ р-ром $KMnO_4$ как указано выше. Метод применен для анализа пыли, агломератов и различных материалов, содержащих 0—70% Fe. Т. Леви

**6Д135. Изонитрозотиокамфора как колориметрический реактив. Колориметрическое определение кобальта.** Dutt Nihar Kumar, Bhattacharyya Himansu. Ise-nitrose-thio-camphor as a colorimetric reagent: colorimetric determination of cobalt. «Sci. and Cult.», 1960, **25**, № 12, 694 (англ.).—Окрашенный в интенсивно красный цвет осадок соединения Co с изонитрозотиокамфорой растворяется в 50%-ном этаноле с образованием окрашенных р-ров, что может быть использовано для спектрофотометрич. определения Co. Полнота осаждения Co достигается при pH ≥ 7. Максимум светопоглощения комплекса лежит при 510 *мμ*, где поглощение реактива незначительно. Окраска р-ров устойчива ~20 час. Закон Бéра соблюдается при конц-ии Co 1—15 γ/*мл*. В. Лукьянов

**6Д136. Новые окислительно-восстановительные системы. II. Окисление двухвалентного кобальта хлоридом трехвалентного железа в растворах 1,10-фенантролина.** Vydra František, Přibil Rudolf. New redox systems. II. Oxidation of cobalt $^{II}$ with iron $^{III}$ chloride in 1 : 10-phenanthroline solutions. «Talanta», 1960, **5**, № 1, 44—52 (англ.; рез. нем., франц.).—Потенциометрич. и фотометрич. методами изучено окисление $Co^{2+}$ до $Co^{3+}$ р-рами $Fe^{3+}$ в присутствии 1,10-фенантролина (Phen). На основании полученных результатов сделан вывод, что указанная р-ция протекает в соответствии с ур-нием $[Fe_2(Phen)_4(OH)_2]^{4+} + 2Co(Phen)_3^{2+} + 2H\,Phen^{+} \rightleftarrows 2Fe(Phen)_3^{2+} + 2Co(Phen)_3^{3+} + 2H_2O$. Для определения Co потенциометрич. титрованием 0,01 *М* р-ром $FeCl_3$ необходим ≥ 7,5-кратный избыток Phen (по отношению к Co). Оптимальный pH 2,0—4,0. Для фотометрич. определения $Co^{2+}$ к анализируемому р-ру (содержащему ~120 γ Co) прибавляют 10 *мл*

хлорацетатной или формиатной буферной смеси с pH 2—5, вводят 3—5 *мл* 0,001 *M* $FeCl_3$, 3—4 *мл* 0,005 *M* р-ра Phen, разбавляют водой до 25 *мл* и через 20 мин. фотометрируют красную окраску, обусловленную образованием комплекса $Fe(Phen)_3^{2+}$ в кол-ве, эквивалентном содержанию $Co^{2+}$. Описаны также другие возможные варианты применения вышеуказанной окислительно-восстановительной системы, в том числе для оксидиметрич. титрования $Co^{2+}$ р-рами $Ce(SO_4)_2$ после предварительного добавления $FeCl_3$ и Phen. Высокая избирательность цветной р-ции $Fe^{2+}$ с Phen обеспечивает возможность определения Co в присутствии многих других элементов, в том числе больших кол-в $Fe^{3+}$. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 10, 38419.

А. Немодрук

6Д137. **Новый метод определения малых количеств кобальта в присутствии железа.** Икрамов Л. Т. «Тр. Ташкентск. фармацевт. ин-та», 1960, **2**, 341—344.— Изучена экстрагируемость купферонатов Co и Fe хлороформом при различных значениях pH. На основании полученных данных разработан колориметрич. метод определения Co при помощи нитрозо-R-соли после отделения Fe экстрагированием купфероната Fe при pH $< 1$. Пробу выпаривают досуха, к сухому остатку прибавляют HCl до конц-ии $\sim 1$ *моль/л* (объем р-ра должен составлять 10—15 *мл*), вводят 7 *мл* 6%-ного р-ра купферона (I), перемешивают и взбалтывают с 10 *мл* $CHCl_3$. Для повторного экстрагирования используют 3 *мл* I и 5—7 *мл* $CHCl_3$. Операции повторяют до полного обесцвечивания органич. слоя. Водн. слой выпаривают досуха на водяной бане, остаток I разрушают нагреванием со смесью (3 : 1) $HNO_3$ и $H_2O_2$, к сухому остатку прибавляют 10 *мл* смеси к-т (10 *мл* конц. HCl и 100 *мл* конц. $HNO_3$ разбавляют водой до 400 *мл*), нагревают до кипения и прибавляют 7 *мл* реактива (смешивают 20 *мл* 0,1%-ного р-ра нитрозо-R-соли и 50 *мл* 50%-ного р-ра $CH_3COONa \cdot 3H_2O$), кипятят 1 мин., прибавляют 3 *мл* конц. $HNO_3$, вновь кипятят 1 мин., разбавляют водой до 25 *мл* и колориметрируют. Относит. ошибка определения 2—5% при соотношении Co : Fe = 1 : 5000.

В. Иванов

6Д138. **Фотоколориметрическое определение никеля в легированной меди без ее отделения.** Калиниченко И. И., Князева А. А., «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, **3**, № 3, 418—421.—При колориметрич. определении Ni в Cu-сплавах (3,5—5,0% Ni) при помощи диметилглиоксима (I) в присутствии окислителей мешающее влияние Cu предложено устранять введением комплексона III. Окрашенный в буро-зеленый цвет диметилглиоксимат Cu неполностью разрушается комплексоном III в щел. среде, но полностью — в аммиачной. Метод дает надежные результаты при соотношении Ni : Cu $\geqslant$ 1 : 40. Образец (0,1 *г*) растворяют в 5—6 *мл* $HNO_3$ (1 : 3), кипятят до удаления окислов азота и разбавляют водой до 250 *мл*. К 10 *мл* полученного р-ра прибавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра тартрата Na — K, 5 *мл* 10%-ного свежеприготовленного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$, 5 *мл* 4%-ного NaOH и 5 *мл* 1%-ного р-ра I в 4%-ном NaOH, перемешивают, через 3—5 мин. прибавляют 5 *мл* 0,1 н. р-ра комплексона III и 5 *мл* 5%-ного р-ра $NH_4Cl$, разбавляют водой до 100 *мл*, перемешивают и фотометрируют в 1-*см* кюветах. Для приготовления р-ра сравнения 10 *мл* р-ра пробы, обрабатывают также, как описано выше, только вместо I берут NaOH. Расхождение с данными гравиметрич. определения Ni составляет 0,3—2,5%. Продолжительность определения 30—35 мин.

В. Лукьянов

6Д139. **Экстракционно-фотометрическое определение следовых количеств никеля при помощи диметилглиоксимата натрия и устранение мешающего влияния меди.** Suzuki Masami, Takeuchi Tsugio. «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1960, **9**, № 8, 708—709 (японск.).—Предложен метод определения микроколичеств Ni в металлич. уране, основанный на экстрагировании Ni в форме диметилглиоксимата посредством $CHCl_3$ с последующим фотометрированием в органич. слое. Мешающее влияние Cu устраняют прибавлением в р-р избытка диметилглиоксимата Na (I) и промыванием хлороформного экстракта р-ром $NH_2OH$ и цитрата аммония (II). 1 *г* пробы растворяют в 10 *мл* 6 н. HCl, прибавляют по каплям 30%-ную $H_2O_2$, упаривают, вводят 10 *мл* р-ра II (150 *г* II в 1 *л* воды), устанавливают р-ром $NH_4OH$ pH $\sim 9$, переносят р-р в делительную воронку емк. 100 *мл*, разбавляют водой до $\sim 30$ *мл*, прибавляют 2 *мл* свежеприготовленного 0,5%-ного водн. р-ра I (при наличии в р-ре 2000 γ Cu прибавляют 4 *мл* р-ра I), выдерживают 5 мин., вводят 10 *мл* $CHCl_3$ и встряхивают $\sim 1$ мин. Органич. слой промывают смесью $NH_2OH$ с II (смешивают 1 *мл* 5%-ного р-ра $NH_2OH$ и 10 *мл* 15%-ного р-а **II**, разбавляют водой до $\sim 20$ *мл*, подщелачивают аммиаком до pH $\sim 9$, встряхивают с небольшим кол-вом $CHCl_3$ и после отделения органич. слоя фильтруют), фильтруют через сухой фильтр и фотометрируют при 375 *мμ* в 1-*см* кюветах. Метод применен для определения Ni (19,5 ч. на 1 млн.) в металлич. уране, содержащем до 1000 γ Cu, а также Fe, Cr и Co (66, 9 и 1,6 ч. на 1 млн. соответственно).

А. Петренко

6Д140. **Радиохимическое определение рутения-103 и рутения-106 в процессе переработки ядерного горючего и производственных растворов.—.** The radiochemical determination of ruthenium-103 and 106 in reactor fuel processing and plant solutions. Product. Group. U. K. Atomic Energy Author., 1960, № 78, 11 pp. (англ.).—Разработан радиохим. метод определения $Ru^{106}$ и $Ru^{103}$ после предварительного выделения $RuO_4$ экстрагированием с помощью $CCl_4$. К 0,02—5 *мл* анализируемого р-ра (активность пробы $\sim 2 \cdot 10^4$ имп./мин., содержание $NH_4NO_3 \geqslant 0,5$ *г*) прибавляют р-р соли Ru в качестве носителя, затем по каплям вводят 40%-ный р-р KOH до щел. р-ции, добавляют еще $\sim 1$ *г* KOH и $\sim 1$ *г* $K_2S_2O_8$, перемешивают, кипятят для разрушения солей аммония, восстановителей и комплексов Ru, вводят 5 *мл* р-ра смеси $KJO_3$ и KOH (50 *г* KOH и 25 *г* $KJO_3$ в 500 *мл* воды), затем 20 *мл* $CCl_4$, перемешивают, прибавляют 16 *M* $HNO_3$ до кислой р-ции и сверх этого еще 0,2 *мл* избытка и экстрагируют $RuO_4$. Из органич. фазы $RuO_4$ реэкстрагируют водой (10—15 *мл*), к водн. фазе прибавляют 0,2 *мл* метанола, центрифугируют и отделяют осадок $RuO_2$. Осадок взмучивают в ацетоне, переносят на счетную тарелочку и измеряют β-активность на торцовом счетчике через Al-поглотитель (40 *мг/см*²) и γ-активность на сцинтилляционном счетчике через Pb-поглотитель (2 *г/см*²), находящийся между двумя Al-поглотителями (0,2 и 1,75 *г/см*²). Для определения хим. выхода Ru осадок $RuO_2$, после измерения активности растворяют в 5 *мл* р-ра, содержащего $KJO_3$ и KOH, р-р разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют. При анализе органич. производственных р-ров (трибутилфосфат) в керосине и β,β'-дибутоксидиэтиловый эфир) пробу перемешивают с кипящим водн. щел. р-ром, содержащим Ru (в качестве носителя), удаляют органич. фазу и продолжают анализ как описано выше. Содержание $Ru^{103}$ и $Ru^{106}$ находят сравнением γ- и β-активностей пробы с активностями стандартных р-ров $Ru^{103}$ и $Ru^{106}$ соответственно.

Э. Чудинов

6Д141. **Спектрофотометрическое определение родия при помощи симметричного дифенилкарбазона.** Ayres Gilbert H., Johnson Fred L., Jr. Spectrophotometric determination of rhodium with sym-diphenylcarbazone. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 5, 448—457 (англ.; рез. франц., нем.).—Установлено, что при pH 3 Rh образует с симметричным дифенилкарбазоном (I) комплекс (с соотношением I : Rh = 2 : 1), растворимый в диметилформамиде и метаноле с образованием пурпурных р-ров (максимум светопоглощения при

565 $m\mu$), пригодных для спектрофотометрич. определения Rh. Закон Бера соблюдается при конц-ии Rh 0,3—1,5 ч. на 1 млн. (миним. определяемая конц-ия Rh 0,05 ч. на 1 млн.). Окраска развивается при нагревании р-ра в течение 30 мин. При определении Rh необходимо строго поддерживать pH р-ра на уровне 3. К анализируемому р-ру прибавляют 10 *мл* 70%-ного р-ра $HClO_4$, упаривают до 1—2 *мл* (при этом удаляются $Cl^-$, $NO_3^-$, $OsO_4$ и $RuO_4$, а Au и Pt осаждаются), разбавляют водой, устанавливают pH 3 (pH-метром) и разбавляют водой до определенного объема. К 5 *мл* монохлоруксусного буферного р-ра (pH 3) прибавляют 0,1 *M* $NaClO_4$ (с pH 3; объем р-ра $NaClO_4$ + объем р-ра пробы должен составлять 10 *мл*), вводят р-р пробы и 1 *мл* 0,025 *M* ацетонового р-ра **I** (на 1 *л* р-ра **I** прибавляют 1 *мл* лед. $CH_3COOH$), смачивают стенки колбы ацетоном, нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане, охлаждают, переносят в мерную колбу (стенки реакционной колбы тщательно обмывают диметилформамидом и метанолом), разбавляют метанолом до 50 *мл* и спектрофотометрируют при 565 $m\mu$ в 1-*см* кюветах, используя в качестве р-ра сравнения контрольный р-р. При содержании Rh 0,851 ч. на 1 млн. стандартное отклонение ~1%. Определению мешают (в ч. на 1 млн.) $Pd^{2+}$ > 1,5, $Pt^{4+}$ 10, $Ir^{4+}$ 5, $Au^{3+}$ 10, $Fe^{3+}$ 9, $Co^{2+}$ 2, $Ni^{2+}$ 0,5, $Ag^+$ 12, $Zn^{2+}$ 4, $Pb^{2+}$ 5. Cu мешает во всех конц-иях. Для удаления Cr и Hg используют дистилляцию $CrOCl_2$ и $HgCl_2$. С. Зеличенок

6Д142. **Спектрофотометрическое определение и фотометрическое титрование палладия 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой.** Komatsu Sumio, Kamiyama Seiji. «Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sci.», 1960, **81**, № 7, 1094—1097, A78 (японск.; рез. англ.).—Установлено, что $Pd^{2+}$ образует с 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой (**I**) растворимый красный комплекс (максимум светопоглощения при 532 $m\mu$) с соотношением Pd : I = 1 : 2, пригодный для спектрофотометрич. определения Pd. К пробе прибавляют р-р I, выдерживают 10 мин., вводят $CH_3COOH$ до конц-ии 7 *моль/л* и спектрофотометрируют при 532 $m\mu$. Окраска устойчива в течение длительного времени. Закон Бера соблюдается при конц-ии Pd 0,6—18,7 $\gamma$/*мл*. Определению мешают $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, $J^-$, $CN^-$ и др. В больших кол-вах мешают также Pt-металлы и Au, которые рекомендуется удалять экстрагированием изоамиловым спиртом из 2,8 н. $HNO_3$ и 6 н. $H_2SO_4$. При фотометрич. титровании конечная точка, определяемая по пересечению двух прямых, соответствует стехиометрич. соотношению. Метод позволяет определять Pd при содержании 0,2—0,8 *мг* в 50 *мл* р-ра с относительной ошибкой ±2%. Э. Чудинов

6Д143. **Спектрофотометрическое определение платины с применением *o*-фенилендиамина в качестве реактива.** Gupta J. G. Sen. Spectrophotometric determination of platinum *o*-phenylenediamine as a reagent. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 5, 462—466 (англ.; рез. франц., нем.).—Изучена цветная р-ция $Pt^{4+}$ с *o*-фенилендиамином (I) с целью использования ее для спектрофотометрич. определения микрограммовых кол-в Pt. В оптимальной области pH (3—4) $Pt^{4+}$ с **I** образует оранжевый комплекс с максимумом светопоглощения при 450 $m\mu$. Окраска полностью развивается за 25 мин. и устойчива ~1 часа. Закон Бера соблюдается для конц-ий Pt 1—12 $\gamma$/*мл*. Чувствительность цветной р-ции составляет 0,003 $\gamma/см^2$. Методами непрерывных изменений и молярных отношений установлено, что при pH ~3,4 $Pt^{4+}$ взаимодействует с I в отношении 1 : 2. Среднее значение константы нестойкости комплекса равно $2{,}3 \cdot 10^{-8}$. При недостатке I образуется комплекс состава 1 : 1. Изучено мешающее влияние большинства обычных катионов и определены максимально допустимые их кол-ва. Найдено, что определению Pt мешают равные кол-ва $Ru^{3+}$, $Rh^{3+}$ и $Zr^{4+}$. Мешающее влияние Os устраняют отделением его от Pt в виде осмиевой к-ты. Н. Басаргин

6Д144. **Определение водорода в металлах. Метод с применением газа-носителя.** Coe F. R. Determination of hydrogen in metals: a carrier gas method. «Research», 1960, **13**, № 8, 323—327 (англ.).—Определение $H_2$ основано на десорбции его из нагретого образца металла в токе инертного газа (аргона) с последующим измерением теплопроводности получившейся газовой смеси с помощью катарометра. Ar из баллона с игольчатым вентилем пропускают через ртутный реометр, откалиброванный на расход 0—20 *мл/мин*, и поступает в печь с анализируемым образцом, нагретую до 650°. Газ, выходящий из печи, осушают и пропускают через кювету катарометра. Для калибровки катарометра в систему после реометра включают ртутную газовую бюретку, которая позволяет дозировать 0,005—0,5 *мл* $H_2$ (при нормальных условиях) с точностью ±0,002 *мл*. Площадь полученных пиков измерялась описанным ранее способом (Lingane J. J., Jones S. L. «Anal. Chem.», 1950, **22**, 1220). Чувствительность катарометра регулируют в пределах 0,02—0,001 *мл* $H_2$ на 1 $см^2$ площади пика. В связи с тем, что следовые кол-ва воздуха дают пики, аналогичные вызванным $H_2$, для ввода образца в систему предложено специальное устройство, расположенное перед печью, позволяющее вводить образец в токе Ar. Операция ввода образца в систему занимает ~20 сек. До анализа готовые образцы хранят в твердом $CO_2$; перед анализом образец обмывают ацетоном, а затем эфиром и ~5 сек. откачивают форвакуумным насосом для удаления следовых кол-в р-рителей. Для применявшихся цилиндрических образцов (длина 25,4 и диам. 6,35 *мм*, вес ~5 *г*), определение занимает ~15 мин. Сразу после окончания анализа установка готова для производства следующего анализа. В. Лазарев

6Д145. **Метод «первого пузырька» для определения содержания водорода в расплавленных алюминиевых сплавах.** Neil D. J., Burr A. C. Méthode de la première bulle pour la détermination de la teneur en hydrogène des alliages d'aluminium fondus. «Rev. métallurgie» (France), 1960, **57**, № 8, 735—741. Discuss., 741 (франц.; рез. нем., англ., исп.).—Ранее разработанный метод (Dardel Y., Metals technology, 1948, **15**, 1), основанный на измерении разрежения, при котором в расплаве появляются первые пузырьки, применен для определения содержания $H_2$ в Al-сплавах. Рассмотрена теория метода и способ расчета содержания газа из величин давления *P* и т-ры. Прибор состоит из небольшой электропечи, в которую помещают тигель с пробой. Печь устанавливают на платформе, соединенной с вакуум-насосом, под стеклянным колоколом. Применяемый манометр позволяет измерять *P* от 0 до 200 *мм* рт. ст. Для измерения т-ры (60—800°) служит хромель-алюмелевая термопара. Величину *P* снижают со скоростью 5—10 *мм* рт. ст. в 1 сек.; при этом т-ра понижается лишь на 10—20°. Продолжительность анализа ~1 мин. Результаты определения $H_2$ в Al-сплавах, содержащих Cu, Fe, Mg, Mn, Si, Zn, Ti и Cr, по точности не уступают данным, полученным при помощи прибора Telegas. Приведена номограмма для расчета содержания $H_2$. Б. Анваер

6Д146. **Выделение и определение водорода в уране и цирконии.** Champeix L., Coblence G., Darras R. Extraction et dosage de l'hydrogène dans l'uranium et le zirconium. «Mém. scient. rev. métallurgie». 1960, **57**, № 7, 502—509. Discuss., 510 (франц.; рез. англ., нем.).—Для выделения и определения H в уране и цирконии предложен метод вакуумной десорбции из твердой фазы, дающий достаточно точные результаты при правильно выбранной т-ре десорбции. Для проведения определения предложена соответствующая аппаратура; диффузионный Hg-насос помещали между экстрактором и насосом Теплера. Давление десорбции поддер-

живали на уровне $5 \cdot 10^{-5}$—$10^{-5}$ *мм* рт. ст. Пробу урана обезжиривали, обрабатывали наждачной бумагой, декапировали в ванне с $H_2SO_4$ и $H_3PO_4$ и обмывали водой. Пробу помещали в кварцевый экстрактор и обезгаживали в течение 3 час. Результат контрольного опыта составлял 0,05 *мл/час* $H_2$ при навеске 20 *г*. Установлено, что при анализе урана объем собранного газа практически одинаков при 800, 720, 650 и 600°, но продолжительность экстракции быстро увеличивается при т-рах < 650°. Оптимальной оказалась т-ра 650°, так как продолжительность десорбции мало уменьшается при дальнейшем повышении т-ры. В указанных условиях определяемый минимум составляет 0,013 *мл* $H_2$ на 100 *г*. При анализе циркония пользовались той же аппаратурой; пробу опилок декапировали в ванне с $CH_3COOH$ и $HClO_4$. Установлено, что для полноты выделения H десорбцию следует вести при 1050°. Т. Леви

6Д147. **Спектроаналитическое определение бора как легколетучего элемента в графите.** S c h r o l l E., B r a n d e n s t e i n M., J a n d a I. Spektralanalytische Bestimmung des Bors als leichtflüchtiges Element in Graphiten. «Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl.», 1959, 96, № 1—15, 60—64 (нем.).—Исследовано действие HF, $KHSO_4$, LiF, $KHSO_4$ + LiF, $KHSO_4 + CaF_2$, $KNO_3$, LiF + $Ba(OH)_2$, NaF, $AlF_3$, $AlF_3$ + NaF на летучесть B в угольной дуге. Для изучения скорости испарения B в угольный безборный порошок вводили 0,03% $B_4C$. Смесь растирали в агатовой ступке в течение 20 мин. и добавляли перечисленные выше в-ва. Спектры возбуждали в дуге постоянного тока при 10 *а*. В-во испаряли из канала угольного электрода — анода диаметром и глубиной 3 *мм* и фотографировали кварцевым спектрографом средней дисперсии при щели 15 μ и дуговом промежутке 3 *мм*. Линия B 2497 A служила в качестве аналитической. Наибольшая скорость испарения получена при введении в пробу смеси $AlF_3$ и NaF (1 : 1) (при этом летучесть B близка к летучести Hg). При испарении 20 *мг* пробы из канала диам. 4 *мм* в течение 45 сек. граница обнаружения оказалась равной $2 \cdot 10^{-5}$% B. В. Мосичев

6Д148. **К вопросу об определении окиси бора модифицированным методом Верри.** B e n n e t t H., H a w l e y W. G. A note on the determination of boric oxide by the modified Wherry's method. «Trans. Brit. Ceram. Soc.», 1960, 59, № 8, 315—322 (англ.).—Установлено, что значительные ошибки при определении $B_2O_3$ методом Верри связаны с повышенным, по сравнению с теоретическим значением pH р-ра перед прибавлением к нему маннитола и титрованием р-ром NaOH. Указанные ошибки легко могут быть устранены, если анализируемый р-р вначале нейтрализовать 0,1 н. р-ром HCl по метиловому красному (pH ~5,3). При определении B р-р пробы нейтрализуют с помощью $CaCO_3$, удаляют кипячением $CO_2$ и отфильтровывают осадок. К фильтрату прибавляют несколько капель 0,1%-ного р-ра метилового красного, нейтрализуют 0,1 н. р-ром HCl до появления розовой окраски, вводят 10—20 *г* маннитола, 20—30 капель 1%-ного р-ра фенолфталеина и титруют 0,1 н. р-ром NaOH до перехода окраски сначала в желтую, а затем до появления устойчивого розового оттенка (pH ~7,4). В. Типцова

6Д149. **Улучшенный метод определения $CO_2$.** Y o s h i m u r a S h i n j i. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 2, 252—254, A14 (японск.; рез. англ.).—Предложена модификация волюметрич. метода определения $CO_2$ в жидкостях, состоящая в нагревании пробы до 100° и извлечении $CO_2$ током воздуха. Продолжительность определения 5—10 мин.; точность модифицированного метода не уступает гравиметрич. методу. По резюме авторов

6Д150. **Титриметрическое определение связанной двуокиси углерода в безводном аммиаке.** A d a m A. R., S y p u t a R a y m o n d, S t e p h e n s o n W. E. Titrimetric determination of combined carbon dioxide in anhydrous ammonia. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 10, 1319—1320 (англ.).—Модифицирован ранее описанный метод (Pieters H. A. «Analyt. Chim. Acta», 1948, 2, 263) определения связанного $CO_2$ в жидком аммиаке. Метод основан на испарении $NH_3$ при комнатной т-ре, разрушении оставшегося карбамината аммония 2 н. р-ром $H_2SO_4$, поглощении выделяющегося $CO_2$ 0,01 н. р-ром $Ba(OH)_2$ и титровании избытка $Ba(OH)_2$ 0,009 н. р-ром $H_2C_2O_4$ по феналфталеину. При содержании $CO_2$ < 50 ч. на 1 млн. воспроизводимость определения ±1,5 ч. на 1 млн. Приведено описание аппаратуры. Ф. Т.

6Д151. **Фотометрическое определение кремния в виде γ-кремнемолибденовой кислоты.** K e m u l a W i k t o r, R o s o ł o w s k i S z c z ę s n y. Fotometryczne oznaczanie krzemu w postaci kwasu γ-molibdenianokrzemowego. «Chem. analit.» (Polska), 1960, 5, № 3, 419—428 (польск.; рез. англ.).—Установлено, что при взаимодействии кремневой к-ты с избытком молибдата аммония, кроме α- и β-кремнемолибденовой (I) к-т, в определенных условиях (pH 0—4,0, нагревание при 100° в течение 30 мин.) образуется еще одна гетерополикислота (обладающая интенсивной желтой окраской), названная авторами γ-кремнемолибденовой к-той (II). Состав II соответствует ф-ле $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$, константа нестойкости найдена равной $2,0 \cdot 10^{-14}$. Светопоглощение р-ров II в видимой части спектра незначительно, а при переходе в УФ-область (400—300 *м*μ) оно резко возрастает, затем в пределах 300—285 *м*μ остается постоянным и далее снова растет. Оптич. плотность р-ров II не изменяется во времени и остается постоянной при изменении pH от 0 до 4,6. Вследствие этого фотометрич. определение Si в виде II отличается высокой точностью (ошибка < 4%) и хорошей воспроизводимостью. Значительно большая прочность II по сравнению с I дает возможность проводить определение Si в присутствии фосфатов. К анализируемому р-ру (содержащему 0,07—0,98 *мг* Si) прибавляют 10 *мл* 0,1 *М* р-ра молибдата аммония, 1 *М* р-р $H_2SO_4$ для установления необходимого pH р-ра (в пределах 0—4), разбавляют водой до ~45 *мл*, нагревают 30 мин. при 100° и по охлаждении прибавляют 0,1—1 *М* р-р лимонной к-ты с таким расчетом, чтобы ее конц-ия в р-ре была в пределах $2,5 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$ *М* (в зависимости от содержания фосфатов). После разбавления водой до 50 *мл* измеряют оптич. плотность (фотоколориметр со светофильтром с эффективной длиной волны 420 *м*μ) в 3-*см* кюветах. А. Немодрук

6Д152. **Быстрое определение азота в сплавной стали Cr18Mn8Ni5N2.** S í c h a M i r o s l a v. Rychlé stanovení dusíku ve slitinové oceli Cr18Mn8Ni5N2. «Hutn. listy», 1960, 15, № 9, 729—730 (чешск.).—Описано титриметрич. и фотометрич. определение N в стали Cr18Mn8Ni5N2. 1 *г* пробы растворяют в 25 *мл* $HClO_4$ (1 : 1) с добавлением 10 капель $H_2SO_4$ (1 : 1) и упаривают до выделения кристаллов. Остаток растворяют при кипячении в ~30 *мл* воды, кипятят 8—10 мин. в токе воздуха с 80 *мл* 50%-ного р-ра KOH, поглощают выделяющийся $NH_3$ водой (100 *мл*) и титруют его 0,01 н. р-ром $H_2SO_4$ в присутствии индикатора Таширо (смесь 100 *мл* 0,03%-ного этанольного р-ра метилового красного с 15 *мл* 0,1%-ного водн. р-ра метилового синего). При фотометрич. определении 0,5 *г* пробы растворяют в смеси 20 *мл* $HClO_4$ (1 : 1) и 10 капель $H_2SO_4$ (1 : 1), упаривают до кристаллизации, разбавляют водой (30 *мл*), прибавляют 15 *мл* 10%-ного р-ра $FeSO_4$ (для восстановления $CrO_4^{2-}$), 15 *мл* р-ра KOH (500 *г* KOH в 1 *л* воды), воду до 100 *мл* и фильтруют. К 10 *мл* фильтрата прибавляют ~30 *мл* воды, 2 *мл* реактива Несслера, разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют в 40-*мм* кюветах с фильтром Кодак 1 или Илфорд 601. При содержании N в стали в пределах 0,01—0,2% интенсивность окраски остается постоянной в течение 2—8 мин. Н. Туркевич

6Д153. **Прямое определение аммиака методом нейтрализации при определении азота по Кьельдалю.** Schulek Elemér, Burger Kálmán, Fehér Magda. Az ammónia közvetlen alkalimetriás mérése a Kjeldahl-féle eljárásban. «Magyar kém. folyóirat.», 1960, 66, № 7, 250—251 (венг.; рез. нем.).—На основании измерений парц. давления $NH_3$, равновесного с его р-рами при разных т-рах, сделан вывод, что при определении N по Кьельдалю выделяющийся $NH_3$ можно поглощать свежепрокипяченной и охлажд. водой, вместо р-ра к-ты. При этом ошибка, обусловленная улетучиванием $NH_3$ из полученного водн. р-ра, составляет 0,05—0,08%. Конец отводной трубки из холодильника необходимо погружать до дна приемника. Поглощение $NH_3$ водой позволяет непосредственно титровать его к-той в присутствии метилового красного.
И. Криштофори

6Д154. **О реакции 2-тиобарбитуровой кислоты с нитритом натрия.** Дроздов Н. С., Крылов В. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 3, 476—479.—С целью разработки метода фотометрич. определения $NO_2^-$ или 2-тиобарбитуровой к-ты (I) изучена р-ция I с $NaNO_2$ в 0,01—0,001 *M* р-рах как при избытке I, так и при избытке $NaNO_2$ и при разных значениях pH. Установлено, что в обоих случаях появление окраски обусловлено образованием 2-тиовиолурата Na (максимум светопоглощения при 570 *мμ*). Интенсивность окраски зависит от pH р-ра. Оптимальный pH 4,7—4,9. При более низких значениях pH (3,8—4,5) окраска развивается быстро, но затем ослабевает, а при более высоких pH (5,0—6,0) окраска развивается медленно в результате торможения р-ции. Избыток $NaNO_2$ способствует быстрому разрушению окраски вследствие окисления виолуровой к-ты.
Б. Маноле

6Д155. **Фотометрическое определение фосфора.** Zsakó János, Fülöp Erzsébet. Kolorimetriás foszformeghatározási eljárás. «Studia Univ. Babeş — Bolyai. Chem.», 1960, 3, № 4, 125—132 (венг.; рез. русск., франц.).—Изучены условия фотометрич. определения P в виде желтой фосфоромолибденовой гетерополикислоты. Установлено, что максим. оптич. плотность р-ров достигается в присутствии 0,4 *M* так называемой свободной $H_2SO_4$ (разность между общим содержанием $H_2SO_4$ и кол-вом $H_2SO_4$, эквивалентным содержанию Na в молибдате Na) и при соотношении Mo : P > 30 : 1. Пробу, содержащую 7—35 *мг* P и не содержащую силикатов и аммониевых солей, нейтрализуют по фенолфталеину, прибавляют 15 *мл* реактива (121 *г* молибдата Na растворяют в воде, прибавляют 65 *мл* конц. $H_2SO_4$ и доводят водой до 500 *мл*), разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют с синим светофильтром. Закон Бера соблюдается. Метод быстрый и позволяет определять большие кол-ва P.
И. Криштофори

6Д156. **Спектрофотометрическое определение фосфора в сталях, чугуне и железных рудах.** Picasso G. Determinazione spettrofotometrica del fosforo negli accial, ghise e minerali di ferro. «Metallurgia ital.», 1960, 52, № 6, 358—365 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Разработан спектрофотометрич. метод определения P в Fe сплавах и рудах в виде синего фосфоро-молибденового комплекса. При анализе стали образец (1 *г*) растворяют в 20 *мл* $HNO_3$ (1 : 2), прибавляют 12 *мл* 72%-ной $HClO_4$ и нагревают до появления белого дыма. Остаток кипятят 2 мин. с ~40 *мл* воды, охлаждают и разбавляют водой до 100 *мл*. К 50 *мл* полученного р-ра прибавляют 10 *мл* р-ра молибдата аммония (50 *г* $(NH_4)_2Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$ и 115 *мл* конц. $H_2SO_4$ разбавляют водой до 1 *л*) и экстрагируют изобутанолом (20 *мл*). Органич. фазу взбалтывают 30 сек. с 15 *мл* р-ра $SnCl_2$ (10 *г* $SnCl_2\cdot2H_2O$ растворяют в 25 *мл* конц. HCl и 1 *мл* полученного р-ра разбавляют до 200 *мл* 1 н. р-ром $H_2SO_4$), затем разбавляют до 50 *мл* изобутанолом и спектрофотометрируют при 725 *мμ* в 1-*см* кюветах. Закон Бера соблюдается при содержании P 5—80 γ. При анализе чугуна образец (0,5 *г*) растворяют в 25 *мл* $HNO_3$ с добавкой 2 капель HF, разбавляют водой до 200 *мл* и фильтруют. К 10 *мл* фильтрата прибавляют 10 *мл* $HClO_4$, нагревают до появления белого дыма и анализируют как указано выше. При анализе минералов пробу (0,25 *г*) растворяют в 15 *мл* конц. HCl (если необходимо, прибавляют 5 *мл* конц. $HNO_3$), нагревают с 10 *мл* $HClO_4$ до появления белого дыма и далее анализируют, как указано выше. В присутствии >0,04% As р-р пробы следует нагревать с 20 *мл* разб. р-ра HBr и $HClO_4$ до появления белого дыма.
Н. Туркевич

6Д157. **Определение свободной фосфорной кислоты в суперфосфате.** Yamazoe Fumio. Determination of free phosphoric acid in superphosphate. «Soil and Plant Food», 1960, 5, № 4, 161—166 (англ.).—К 2 *г* первичного или вторичного фосфата Ca, измельченного до 32 меш, прибавляют 100 *мл* смеси (1 : 1) ацетона с эфиром, взбалтывают 30 мин. и фильтруют через сухой бумажный фильтр. 50 *мл* экстракта выпаривают на водяной бане досуха, к остатку прибавляют 50 *мл* горячей воды, перемешивают и титруют 0,1 н. р-ром NaOH по метиловому оранжевому или диметиловому желтому (оттитровывается первый ион водорода). Затем, не доливая бюретки, продолжают титрование, прибавив 5 капель р-ра фенолфталеина (оттитровывается второй ион водорода). Данные, полученные при титровании по фенолфталеину, хорошо согласуются с результатами определения P в виде фосфоромолибдата. Установлено, что высушивание пробы перед анализом понижает точность определения. Приведены результаты определения растворимости фосфатов Ca в органич. р-рителях: эфир < смесь ацетона с эфиром < ацетон < < этанол < метанол.
Е. Кондратьев

6Д158. **Новый метод фотометрического определения висмута.** Popper E., Junie V., Popa L., Roman L. O nouă metodă de dozare colorimetrică a bismutului. Rev. chim. (RPR), 1960, 11, № 6, 341—343 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Предложен фотометрич. метод определения $Bi^{3+}$ при помощи 2-меркапто-5-анилино-1,3,4-тиодиазола (I) (РЖХим, 1960, № 6, 22073; № 16, 65071), образующего с $Bi^{3+}$ в нейтр. среде аморфный осадок красно-оранжевого цвета, растворимый в избытке I. Интенсивность желтой окраски полученного р-ра медленно возрастает с увеличением конц-ии Bi, но при добавлении KJ окраска становится пригодной для фотометрич. измерений. К 0,005—2 *мл* солянокислого р-ра, содержащего 0,012—1,76 *мг* Bi, прибавляют 6 *мл* 1%-ного этанольного р-ра I и 2 *мл* 25%-ного р-ра KJ, разбавляют 96%-ным этанолом до 10 *мл*, перемешивают и фотометрируют. Чувствительность определения 0,6 γ Bi на 1 *мл*. Абс. ошибка определения колеблется от +0,003 до −0,00008 *мг*; продолжительность определения ~30 мин. Определению Bi мешают $NO_3^-$ и другие окислители.
Б. Маноле

6Д159. **Титриметрическое определение висмута при помощи дальцина.** Dutt Nihar Kumar. Volumetric determination of bismuth with dalzin. Sci. and Cult., 1960, 25, № 12, 695 (англ.).— Дальцин (диаллилдитиокарбамидогидразин) образует с Bi интенсивно окрашенный оранжевый осадок, частично растворимый в воде, полностью экстрагирующийся хлороформом при pH 1,5—2,0 и хорошо растворимый в ацетоне с образованием интенсивно окрашенного оранжевого р-ра. В ацетоновом р-ре можно оттитровать 10—50 *мг* Bi 0,01 *M* р-ром комплексона III. Конечная точка устанавливается по исчезновению желтой окраски р-ра.
В. Лукьянов

6Д160. **Потенциометрическое титрование висмута ферроцианидами натрия и лития.** Basińska Halina, Orylski Zenon. O potencjometrycznym miareczkowaniu bizmutu żelazocyjankiem sodowym i litowym. «Chem. analit. (Polska)», 1960, 5, № 2, 187—191 (польск.; рез. англ.).—Разработан метод потенциометрич. титро-

вания Bi р-рами $Na_4Fe(CN)_6$ или $Li_4Fe(CN)_6$, основанный на колич. выделении (при pH <2) ферроцианида Bi с соотношением $Bi^{3+} : [Fe(CN)_6]^{4-} = 1{,}742$. Пробу, содержащую 0,05—0,38 *г* $Bi^{3+}$, растворяют в 2 н. $HNO_3$, разбавляют водой до 40 *мл* и титруют потенциометрически ~0,2 *M* р-ром $Na_4Fe(CN)_6$ или ~0,1 *M* р-ром $Li_4Fe(CN)_6$. Скачок потенциала вблизи конечной точки равен 90—180 *мв* на каждые 0,2 *мл* реактива. Относительная ошибка определения <1%. Н. Туркевич

6Д161. **Бесстружковый метод открытия сурьмы в медных сплавах.** Ховякова Р. Ф., Ломоносов С. А. «Тр. Уральского политехн. ин-та», 1960, сб. 96, 142—145.—Разработана методика открытия Sb в Cu-сплавах бесстружковым методом, основанная на цветной р-ции метилового фиолетового с анионом $SbCl_6^-$. Лунку на поверхности Cu-сплава тщательно очищают р-ром $HNO_3$, промывают водой и сушат фильтровальной бумагой. На очищ. поверхность помещают 2 капли $HNO_3$ (1 : 1). После прекращения р-ции р-р с осадком переносят в мерный цилиндр, емк. 10 *мл*, лунку промывают 5—6 раз водой и 2—3 каплями HCl (1 : 1). Полученный р-р в цилиндре разбавляют водой до 1 *мл*, прибавляют 1,5 *мл* конц. HCl, вводят по каплям 10%-ный р-р $SnCl_2$ до исчезновения зеленой окраски р-ра и сверх этого еще 1—2 капли, затем прибавляют 10%-ный р-р $NaNO_2$ до возвращения зеленой окраски и сверх этого еще 1—2 капли, выдерживают 3—5 мин., вводят по каплям насыщ. р-р мочевины до прекращения вспенивания, разбавляют водой до 8 *мл*, добавляют 2—3 капли 0,2%-ного р-ра метилового фиолетового, перемешивают продуванием воздуха через капиллярную трубку, вводят 0,5 *мл* толуола и взбалтывают 10—15 сек. В присутствии Sb органич. слой окрашивается в синий цвет с фиолетовым оттенком. При очень малых кол-вах Sb окраска голубая. Для проведения проверочной р-ции часть экстракта взбалтывают с р-ром $SnCl_2$. При этом $Sb^{5+}$ восстанавливается и органич. слой обесцвечивается. Метод пригоден для открытия 7—0,009% Sb в Cu-сплавах. Продолжительность определения 30—40 мин. Е. Богомильская

6Д162. **Спектрофотометрическое определение сурьмы в сплавах меди.** Foglino M. L. Determinazione spettrofotometrica dell' antimonio nelle leghe di rame. «Metallurgia ital.», 1960, 52, № 6, 355—357 (итал.; рез. франц., англ. нем.).—Для определения Sb в Cu-сплавах $Sb^{3+}$ осаждают совместно с $Fe^{3+}$ действием $NH_4OH$ и определяют фотометрич. методом в виде $SbJ_4^-$. 2 *г* пробы растворяют на холоду в 25 *мл* разб. HCl (1 : 1) с прибавлением $H_2O_2$. Р-р кипятят, добавляют 5 *мл* р-ра $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (200 *г* в 1 *л*), 50 *мл* $NH_4OH$ (1 : 1) и фильтруют. Осадок промывают 1%-ным р-ром $NH_4Cl$, растворяют в 60 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 2) и разбавляют водой до 100 *мл*. К 25 *мл* полученного р-ра прибавляют 10 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 2), 4 *мл* р-ра тиогликолевой к-ты (10 *мл* 80%-ной тиогликолевой к-ты в 250 *мл* воды), 20 *мл* р-ра KJ (400 *г* KJ и 50 *г* аскорбиновой к-ты в 1 *л*), разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют при 425 *мμ*. Окраска устойчива в течение 30 мин. Закон Бера соблюдается при конц-ии Sb <28 *γ/мл*. Н. Туркевич

6Д163. **Определение ультрамикроколичеств сульфата в виде метиленового голубого. I. Цветная реакция. II. Восстановление.** Gustafsson Lilly. Determination of ultramicro amounts of sulphate as methylene blue. I. The colour reaction. II. The reduction. «Talanta», 1960, 4, № 4, 227—235; 236—243 (англ.; рез. франц., нем.).—*I*. Изучена цветная р-ция $S^{2-}$ с *n*-аминодиметиланилином в присутствии $Fe^{3+}$, ведущая к образованию метиленового голубого (I) и используемая для фотометрич. определения $SO_4^{2-}$ после его восстановления до $S^{2-}$. Установлено, что на цветную р-цию влияют конц-ия к-ты, т-ра, время, присутствие тяжелых металлов, окисление кислородом воздуха, а также потери $H_2S$. Подтверждены отмеченные ранее (C. M. Johnson, H. Nishita «Analyt. Chem.», 1952, 24, 736) отклонения от закона Бера. Определен выход I, составляющий 66,7±0,5%. На основе полученных данных уточнены условия развития окраски и спектрофотометрирования.

*II*. Изучен процесс восстановления $SO_4^{2-}$ до $S^{2-}$. В качестве восстановителя использована смесь HJ и $H_3PO_2$ в р-ре $CH_3COOH$. Установлено, что восстановление зависит от состава восстановителя, состава газа-носителя и жидкости, используемой для промывания газа, т-ры восстановления и времени. Выход составляет 100%. Восстановление производят в атмосфере $N_2$ в круглодонной колбе, из которой газы поступают в промывную колонку с 10—15 *мл* воды (для поглощения HJ и $CH_3COOH$) и далее по газоотводной трубке проходят в мерную колбу с р-ром $Zn(CH_3COO)_2$, используемым для поглощения $H_2S$. Пробу, содержащую < 100 γ S, помещают в круглодонную колбу (если анализируют р-р, то его предварительно выпаривают в сушильном шкафу при 130° и смывают 4 *M* р-ром KOH на дно колбы), прибавляют 3 *мл* р-ра восстановителя ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) растворяют в 25 *мл* лед. $CH_3COOH$, прибавляют 100 *мл* конц. KJ, кипятят 1 час с обратным холодильником, пропуская ток $N_2$, охлаждают в токе $N_2$, плотно закупоривают и хранят в темноте) и пропускают через р-р $N_2$ (предварительно очищенный пропусканием через 2%-ный р-р $KMnO_4$, насыщенный $HgCl_2$) со скоростью 150—200 *мл*. Содержимое колбы быстро (~60 сек.) доводят до кипения и кипятят 10 мин. Образующийся $H_2S$ поглощают 0,25 *M* р-ром $Zn(CH_3COO)_2$ в 0,1 *M* $CH_3COONa$ (для удаления следовых кол-в тяжелых металлов к 1 *л* этого р-ра прибавляют 2 *мл* 0,05 *M* $Na_2S$, выдерживают 12 час. и фильтруют; для поглощения $H_2S$ используют 10 *мл* полученного р-ра + 68 *мл* воды). Приемник (вместе с газоотводной трубкой) отсоединяют и выдерживают в термостате при 20° ≥ 10 мин. Затем из быстро стекающих пипеток прибавляют реактивы, также выдержанные при 20°: 10 *мл* 0,005 *M* р-ра I в 3,5 *M* $H_2SO_4$ (р-р должен стекать по стенкам, образуя слой на дне колбы; перемешивают вращением) и 2 *мл* 0,25 *M* $NH_4Fe(SO_4)_2$ в 0,5 *M* $H_2SO_4$. Колбу закупоривают и сильно встряхивают 0,5 мин., р-р разбавляют водой до 100 *мл*, перемешивают, выдерживают >15 мин. в темноте при 20° и спектрофотометрируют при 667 *мμ* (отделение для кювет термостатируют), используя в качестве р-ра сравнения воду. Вводят поправку на контрольный опыт. Используемую в анализе воду очищают на ионообменных смолах. При определении 100 γ S стандартное отклонение составляет 0,14 *μг*, а при определении 2 γ S — 0,05 μ. Метод применен для анализа воды и биохим. препаратов. Определению не мешают умеренные кол-ва щел. и щел.-зем. металлов и < 20 *мг* $Fe^{3+}$. Мешают окислители ($NO_3^-$) и азотсодержащие органич. в-ва. В. Звенигородская

6Д164. **К вопросу об определении селена тиосульфатным и теллура йодидным методами.** Машуков А. Я., Гладышева К. Ф. «Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-т цветн. мет.», 1959, № 5, 56—64.—Изучены методы растворения Se и Te в HCl с добавками $HNO_3$ и жидкого $Br_2$. Показано, что растворение во втором случае протекает в течение 2—3 мин. Для удаления избытка $Br_2$ рекомендовано применение фенола или салицилата Na, продукты бромирования которых не мешают йодометрич. определениям Se и Te. Осаждение Se проводят из HCl-среды гидразином, осаждение Te — из фильтрата после отделения Se р-ром $SnCl_2$. Осадок Se на фильтре растворяют в 10 *мл* HCl (уд. в. 1,19), добавляют 3—4 капли $Br_2$, вводят 15—20 *мл* воды и, по каплям, 5%-ный р-р фенола (или при нагревании на водяной бане 10%-ный р-р салицилата Na) до обесцвечивания, разбавляют до 100 *мл*, вводят 10—20 *мл* 0,02 н. р-ра $Na_2S_2O_3$ и оттитровывают избыток последнего р-ром $J_2$. Аналогично растворяют

осадок Fe, разбавляют до 100 *мл*, вводят 10 *мл* 30%-ного р-ра KJ и титруют 0,02 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Описаны также методы йодометрич. определений Se и Te после растворения их в HCl + $HNO_3$. Приведены методики приготовления стандартных р-ров Se и Te и установки титра р-ра $Na_2S_2O_3$. С. Гусинская

6Д165. **Спектрофотометрическое определение четырехвалентного теллура при помощи 1,1'-диантримида.** Skaar O. B., Langmyhr F. J. Spectrophotometric determination of tellurium(IV) with 1,1'-dianthrimide. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 2, 175—177 (англ.; рез. франц., нем.).—Установлено, что комплекс $Te^{4+}$ с 1,1-диантримидом (I) в конц. $H_2SO_4$ имеет 2 максимума светопоглощения: при 550 и 600 *мμ* (максимумы светопоглощения комплексов B и Ge с I лежат при 630 и 660 *мμ* соответственно). В пределах конц-ии $H_2SO_4$ 96,12—98,75% оптич. плотность комплекса $Te^{4+}$ с I остается практически постоянной. Окраска развивается очень медленно, и для полного ее развития необходимо нагревание при 70° в течение 16 час. Закон Бера не соблюдается. На основе полученных данных разработан спектрофотометрич. метод определения Te (0,1—0,6 *мг* Te в 25 *мл* р-ра). Определению мешают B, Ge, Br и F. В. Лукьянов

6Д166. **Применение метода хроматографии на бумаге для изучения процесса получения соединений шестивалентного теллура.** Ördógh Mária, Schneer Anna. Papirkromatagráfiás vizsgálatok tellur(VI) vegyületek előallitasával kapcsolatban. «Magyar tud. akad. Közp. fiz. kutató int. közl.», 1960, **8**, № 1, 39—40, IV, X (венг.; рез. русск., англ.).—Для изучения образования и устойчивости соединений $Te^{6+}$, получающихся при хлорировании р-ров $Te^{4+}$ (солянокислых, щелочных и нейтральных), применен метод хроматографии на бумаге. Установлено, что методом восходящей хроматографии с использованием в качестве р-рителя *н*-бутанола, насыщенного 3 н. р-ром HCl, а в качестве проявителя — р-ра $SnCl_2$, можно открывать >2 γ $Te^{6+}$ в присутствии избытка $Te^{4+}$ и <1 γ $Te^{4+}$ в избытке $Te^{6+}$. В щел. среде значение $R_f$ для $Te^{6+}$ равно 0,08—0,15, а для $Te^{4+}$ — 0,51—0,61 и уменьшается с увеличением конц-ии щелочи. $Te^{6+}$ восстанавливается до $Te^{4+}$ не только при кипячении, но и при высушивании капли на фильтровальной бумаге теплым воздухом. И. Криштофори

6Д167. **Спектрофотометрическое определение фторида при помощи хлоранилата тория.** Hensley A. L., Barney J. E. II. Spectrophotometric determination of fluoride with thorium chloranilate. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 7, 828—831 (англ.).—Разработан фотометрич. метод определения F, основанный на ослаблении окраски хлоранилата Th (I) ионами $F^-$ в присутствии метилцеллосольва (II) при pH 4,5. При высоких конц-иях F спектрофотометрирование производят при 540 *мμ* в смеси II — вода (1 : 3), при низких конц-иях F — при 330 *мμ* в смеси II — вода (1 : 9). Для определения <10 *мг* F в 60 *мл* воды необходимо построить два калибровочных графика: для 0,2—10 *мг* и для <0,2 *мг* F. В первом случае к стандартному р-ру NaF прибавляют 25 *мл* II, 10 *мл* буферного р-ра (0,1 *M* $CH_3COONa$ + 0,1 *M* $CH_3COOH$), разбавляют водой до 100 *мл*, вводят ~50 *мг* I, выдерживают 30 мин. при периодич. взбалтывании, фильтруют через фильтр ватман № 42 и фотометрируют при 540 *мμ* в 1-*см* кюветах, применяя в качестве р-ра сравнения контрольный (холостой) р-р. Калибровочный график при содержании $F^-$ <0,2 *мг* строят таким же образом, только берут 10 *мл* II и спектрофотометрируют при 330 *мμ* в 1-*см* кварцевых кюветах. При анализе проб предварительно грубо устанавливают pH 4—7 с помощью NaOH или $HNO_3$. Мешают катионы многих элементов, некоторые из них отделяют на катионите, а от Al, Zr, фосфата, молибдата, цитрата и тартрата фтор можно отделить только перегонкой. Метод применен для анализа природных вод, содержащих 0,5—1 ч. F на 1 млн. и катализаторов типа $SiO_2$ — $Al_2O_3$ и $Al_2O_3$ (0,3—4% F). В. Лукьянов

6Д168. **Спектрофотометрическое определение фторида в воде.** Brownley Floyd I., Jr, Howle Charles W., Jr. Spectrophotometric determination of fluoride in water. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 10, 1330—1332 (англ.).—Разработан спектрофотометрич. метод определения $F^-$, основанный на обесцвечивании лака Th с фенилфлуороном (I) в присутствии $F^-$ при pH 3,2—4,6. Смешивают 5 *мл* р-ра желатины (2,5 *г* на 250 *мл*), 10 *мл* буферного р-ра (94,5 *г* $CH_2ClCOOH$ и 108,9 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 1 *л*), 25 *мл* этанола, 2 *мл* р-ра I (к 0,125 *г* I прибавляют 200 *мл* этанола, 2 *мл* конц. $H_2SO_4$ и разбавляют этанолом до 250 *мл*) и 2 *мл* р-ра $Th(NO_3)_4$ (1,190 *г* $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ на 500 *мл*), вводят 50 *мл* анализируемого р-ра, пропущенного через катионит (для отделения Fe, Ca, Mg, Al, Mn), разбавляют водой до 100 *мл* и через 25 мин. спектрофотометрируют при 530 *мμ*. Закон Бера соблюдается при содержании $F^-$ <5 ч. на 1 млн. Определению не мешает $Cl^-$ (<100 ч. на 1 млн.) и $PO_4^{3-}$ (<1 ч. на 1 млн.). Ю. Буслаев

6Д169. **Влияние *трис*-(оксиметил)-аминометана и монометил-*бис*-(оксиметил)-аминометана на меркурометрическое определение хлоридов.** Björk Walter, Svensson Ingvar. The influence of tris(hydroxymethyl) aminomethane and of monomethyl bis (hydroxymethyl)aminomethane on mercurimetric chloride determinations. «J. Chromatogr.», 1960, **4**, № 1, 88—91 (англ.).—Для изучения наблюдавшегося ранее (РЖХим, 1960, № 9, 34231) влияния *трис*-(оксиметил)-аминометана (I) и монометил-*бис*-(оксиметил)-аминометана (II) на меркурометрич. определение $Cl^-$ проведено титрование I и II, а также смесей I с $Cl^-$ и II с $Cl^-$ 0,007 н. р-ром $Hg(NO_3)_2$ при разных значениях pH. Установлено, что при pH >2,3 результаты титрования $Cl^-$ в присутствии I или II завышены, причем с увеличением pH завышение возрастает. Зависимость между кол-вом $Hg(NO_3)_2$ и конц-иями I или II нелинейна; отклонение от линейности возрастает с увеличением pH. Предложено использовать взаимодействие I с $Cl^-$ и $Hg^{2+}$ для определения конц-ии I. С. Зеличенок

6Д170. **Кулонометрическое определение малых количеств йодида путем внутреннего электролиза.** Kis J., Schejtanow Chr. Coulombmetrische Bestimmung geringer Jodidmengen durch innere Elektrolyse. «Period. polytechn. Chem. Engng», 1960, **4**, № 2, 163—170 (нем.).—Описан кулонометрич. метод определения малых кол-в $J^-$ путем внутреннего электролиза в ячейке, состоящей из Pt-электрода Винклера (анод) и пасты из $PbO_2 + H_2SO_4$ (катод). Электроды разделены коллодиевой диафрагмой, нанесенной на стеклянную гильзу экстракционного аппарата Сокслета, служащую катодной камерой. Катод включается в цепь с помощью угольного стержня, погруженного в пасту. В качестве постороннего электролита использованы р-ры $KNO_3$, $NH_4NO_3$ и $H_2SO_4$, наилучшим из них является 2%-ный р-р $KNO_3$. Для измерения кол-ва протекшего в цепи электричества использован газовый (водородный) микрокулонометр. Перемешивание р-ра током $N_2$ сокращает продолжительность определения в 2—3 раза. Перед началом определения производят электролитич. окисление примесей в постороннем электролите (о наличии примесей можно судить по форме графика зависимости *i* от *t*). По окончании предэлектролиза (~10 мин.) в анодную камеру вводят аликвотную порцию анализируемого р-ра $J^-$ и замыкают цепь. Через 20 мин. измеряют объем газа в кулонометре и продолжают электролиз до тех пор, пока объем газа не останется постоянным в течение 5 мин. (остаточный ток составляет 1 *μа*). При конц-ии $J^-$ 30—100 γ относительная ошибка определения <3%

при меньших конц-иях ошибка возрастала до 10% ввиду недостаточной точности кулонометра. В. Миркин

**6Д171. Аргентометрическое определение цианидов в присутствии тиофлуоресцеина.** Wroński Mieczysław. Argentometryczne oznaczanie cyjanków wobec tiofluoresceiny. «Chem. analit. (Polska)», 1960, 5, № 2, 293—296 (польс.; рез. англ.).—Для аргентометрич. определения $CN^-$ в качестве индикатора применен тиофлуоресцеин (I). К пробе (0,3—50 *мг* HCN) прибавляют 5 *мл* 1 н. NaOH и 2—5 *мл* 0,02%-ного р-ра I, разбавляют водой до 50—100 *мл* и титруют 0,01—0,1 н. $AgNO_3$ до исчезновения синей окраски. Ошибка составляет 0,2—0,4%. Ионы $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cl^-$, $SCN^-$, $J^-$, $SO_3^{2-}$, $Fe^{3+}$, $Pb^{2+}$, а также комплексон III не мешают. $Mn^{2+}$ маскируют прибавлением комплексона III. Для маскирования $Hg^{2+}$ прибавляют тиогликолят Na (кол-во которого устанавливают титрованием отдельной пробы тем же р-ром тиогликолята Na в присутствии 5 *мл* 1 н. NaOH, 5 *мл* 37%-ного р-ра $CH_2O$ и 1 *мл* 0,02%-ного р-ра I в 0,1 н. $NH_4OH$ до появления синей окраски). В присутствии $S^{2-}$ отдельную пробу титруют 0,05 н. *о*-оксимеркурибензоатом Na в присутствии 5 *мл* 1 н. NaOH и 5 *мл* $CH_2O$ с применением дитизона в качестве индикатора. Затем ко второй пробе прибавляют избыток 4%-ного р-ра *о*-оксимеркурибензоата Na, 10 *мл* буферного р-ра (20 *г* $NH_3$ и 20 *г* $NH_4Cl$ в 1 *л*) и титруют $CN^-$ с помощью 0,1 н. $NiSO_4$ в присутствии мурексида. Ошибка <0,2% $CN^-$. Н. Туркевич

**6Д172. Применение хлорангидридов замещенных янтарной и глутаровой кислот в качестве гидролизующих реактивов для определения воды.** Belcher R., Ottendorfer L., West T. S. Acid chlorides of substituted succinic and glutaric acids as hydrolytic reagents for the determination of water. «Talanta», 1960, 4, № 3, 166—173 (англ.; рез. нем., франц.).—Описан метод определения кристаллизационной воды в ряде в-в ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$) при помощи хлорангидридов (ХА) β,β-диметил- (I) или β-метил-β-этилглутаровой к-ты (II). В-во, содержащее $H_2O$, нагревают в токе сухого $N_2$. Увлажненный $N_2$ пропускают затем со скоростью 18—22 *мл/мин* через сосуд, содержащий ХА. Образующаяся при гидролизе HCl уносится азотом в абсорбер, содержащий 6 *мл* воды. Через 25—30 мин. пропускание $N_2$ прекращают и содержимое абсорбера титруют 0,05 н. р-ром NaOH в присутствии нейтрального красного. Для учета летучести реактива параллельно проводят контрольный опыт. Испытанные в качестве реактивов ХА янтарной, α,α-диметил- и α,α-диэтилянтарной к-т, глутаровой и β,β-диэтилглутаровой к-т непригодны ввиду высокой летучести их. Ошибка определения воды при помощи I ±1%, при помощи II ±2%. Ю. Л.

**6Д173. Технический анализ. Части 1 и 2.** Stephen William I. Analysis for industry. Parts 1, 2. «Industr. Chemist», 1960, 36, № 426, 408—410; № 427, 459—461 (англ.).—Обзор по применению метода кольцевой воздушной бани для микрохим. разделений. Библ. 20 назв.

**6Д174. Спектрохимический анализ следов редких земель в тяжелом шпате.** Zaki M. R., Schroll E. Spektrochemische Spurenanalyse auf Seltene Erden in wiss. Kl», 1959, 96, № 1—15, 162—165 (нем.).—Определение редкоземельных элементов в $BaSO_4$ производят на трехпризменном стеклянном спектрографе с дисперсией 2,6 А/*мм* в области 4000 А и щелью шириной 3 μ. Спектры возбуждают при испарении образца из канала угольного электрода — анода — диам. 3 и глубиной 2 *мм* в дуге постоянного тока при 7 *а*. Спектры фотографируют в течение 45 сек. с дутовым промежутком 5 *мм* и предварительным обжигом 15 сек. Эталоны готовят смешиванием $BaSO_4$ с окислами редкоземельных элементов. Анализ производят по линиям (в А): La 3949,11; Ce 4186,59; Pr 4222,78; Nd 4012,25; Sm 4296,75; Eu 3907, 11; Gd 4251,76; Yb 3987,99. Линия Ba 4132 А служит внутренним стандартом. Средняя ошибка определения относительной интенсивности линий составляет ±10% при содержании примесей 0,01%. Нижняя граница обнаружения колеблется в пределах $5 \cdot 10^{-4}$—$8 \cdot 10^{-3}$%. При анализе 28 природных образцов $BaSO_4$ присутствия редкоземельных элементов не обнаружено. В. Мосичев

**6Д175. Анализ небольших образцов монацита с помощью гамма сцинтилляционного спектрометра.** Couwenberg G. H. M., Kooy C. L. D., Miss, Korvezee A. E., Miss. Analyses of small samples of monazites with a gamma scintillation spectrometer. «Recueil trav. chim.», 1960, 79, № 8, 895—909 (англ.).—Разработан γ-спектрометрич. метод определения U и Th в небольших (~50 *мг*) образцах монацитовых песков. В связи с тем, что в небольших образцах самопоглощение невелико, возможно надежное измерение γ-излучения низкой энергии. Измерение проводят в трех областях энергий: 0,062—0,108, 0,174—0,200 и 0,219—0,259 *Мэв*. При содержании только одного радиоактивного компонента (U или Th) стандартное отклонение <0,1 *мг* для U и <0,06 *мг* для Th при продолжительности определения 30 мин. В случае монацита, содержащего и U и Th, точность метода не уступает точности хим. анализа. В случае породы, подвергшейся выщелачиванию, можно определить отношение U : Th и приблизительное содержание Ra. Метод позволяет определять ⩾0,02% U и ⩾0,04% Th, причем увеличение продолжительности измерения почти не влияет на чувствительность метода. Э. Чудинов

**6Д176. Современное состояние методов рационального анализа вольфрамовых руд.** Христофоров Б. С. «Сб. тр. Всес. н.-и. горно-металлург. ин-т цветн. мет.», 1959, № 5, 133—142.—Обзор. Библ. 12 назв.

**6Д177. Химический анализ ванадиевого концентрата.** Král Stanislav. Chemický rozbor vanadového koncentrátu. «Hutn. listy», 1960, 15, № 9, 727—728 (чешск.).—Описан метод анализа V-концентрата. Влагу определяют высушиванием 10 *г* пробы при 105°. Для определения Al, Fe, Ti и V 5 *г* высушенной пробы растворяют в смеси $H_2SO_4$ и $HNO_3$, р-р упаривают до появления белого дыма, остаток разбавляют водой и кипятят для растворения выпавших солей. Выделившийся осадок $SiO_2$ отфильтровывают и, после обработки его в Pt-тигле смесью конц. $H_2SO_4$ и HF, сплавляют с $KHSO_4$, выщелачивают, полученный р-р прибавляют к основному фильтрату и разбавляют водой до 1000 *мл* (р-р А). К 100 *мл* р-ра А прибавляют $(NH_4)_2S_2O_8$ и $H_2SO_4$ (1 : 1), кипятят и титруют $VO_3^-$ р-ром $FeSO_4$; конечную точку устанавливают потенциометрич. методом. В 400 *мл* р-ра А окисляют $V^{4+}$ до V(5+) с помощью $(NH_4)_2S_2O_8$ и $AgNO_3$ и выделяют гидроокиси Al, Fe и Ti. $Al(OH)_3$ отделяют растворением его в 10%-ном р-ре NaOH и определяют Al гравиметрически в виде $Al_2O_3$. $Fe^{3+}$ определяют фотометрированием в виде комплекса с KSCN, а $Ti^{4+}$ в 50 *мл* р-ра А в виде комплекса с $H_2O_2$ ($Fe^{3+}$ маскируют с помощью $H_3PO_4$). Для определения Cr и $P_2O_5$ 4 *г* пробы сплавляют в Ag-тигле с $Na_2O_2$, плав выщелачивают водой, разбавляют до 500 *мл* и фильтруют. В 100 *мл* фильтрата определяют $CrO_4^{2-}$ оксидиметрич. или фотометрич. методом. Из других 150 *мл* фильтрата осаждают $PO_4^{3-}$ в виде $AlPO_4$, затем переводят его в фосфоромолибдат аммония и определяют гравиметрич. или титриметрич. методом. Осадок после отделения $CrO_4^{2-}$ и $PO_4^{3-}$ растворяют в разб. $HNO_3$ (1 : 1) и дополняют водой до 500 *мл* (р-р Б). В 100 *мл* р-ра Б определяют $Mn^{2+}$ (после окисления его до $MnO_4^-$) фотометрич. или титриметрич. методом с $Na_3AsO_3$. Из 200 *мл* р-ра Б выделяют $Ag^+$ в виде AgCl, фильтрат упаривают до 20 *мл* и определяют в нем $Ni^{2+}$ и $Cu^{2+}$ полярографированием в присутствии $NH_4Cl$, $NH_4OH$, $Na_2SO_3$ и желатины. Из 200 *мл* р-ра Б осаждают гидроокиси Fe и Ti, которые отфильтровывают;

в фильтрате осаждают $Ca^{2+}$ в виде $CaC_2O_4$, кол-во которого устанавливают титрованием р-ром $KMnO_4$. Затем выделяют $Mg^{2+}$ в виде $MgNH_4PO_4$, осадок прокаливают и взвешивают. Для определения $As_2O_3$ 10 *г* пробы растворяют в царской водке, р-р упаривают с $H_2SO_4$ до белого дыма, разбавляют водой и отгоняют $AsCl_3$ после прибавления KBr, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и конц. HCl. В дистилляте определяют As(3+) йодометрич. или броматометрич. титрованием. Для определения $S^{2-}$ 1 *г* пробы прокаливают в токе $O_2$ при 1300° с последующим йодометрич. титрованием выделенного $SO_2$. Для определения общей S сплавляют 2,5 *г* пробы в Ni-тигле с $Na_2O_2$, плав выщелачивают водой, фильтруют и выделяют $SO_4^{2-}$ в виде $BaSO_4$. С определяют сожжением пробы в токе $O_2$ при 1200° с последующим поглощением $CO_2$ натронной известью или титрованием по Штрелейну. Н. Туркевич

6Д178. **Новый метод определения карбида в стали.** Brháček Lubomír, Golonka Antonín, Kurzová Květuše. Nový způsob karbidické analýžy ocelí. «Hutn. listy», 1960, 15, № 9, 679—686 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.).—Для выделения карбидов ⩾20 *мг* стали подвергают электролитич. растворению при плотности тока 0,1—0,2 *а/см²* в течение 1—2 мин. в смеси 5%-ного р-ра цитрата Na и 2,5%-ного р-ра NaCl. Для растворения пробы стали можно применять также 5%-ный р-р HCl (продолжительность 2 мин., плотность тока 0,2 *а/см²*) или 10%-ный р-р NaOH (плотность тока 0,15 *а/см²*, продолжительность 2—5 мин.). Выделенные карбиды промывают смесью р-ров NaCl и цитрата Na, затем водой, растворяют в 5 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 9) с прибавлением нескольких капель $HNO_3$, упаривают до выделения белого дыма и разбавляют водой до 25 *мл* (р-р А). 10 *мл* р-ра А кипятят с $(NH_4)_2S_2O_8$ и $AgNO_3$, охлаждают и титруют $MnO_4^- + CrO_4^{2-} + VO_3^-$ с помощью 0,0004 н. $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ (I). Затем 10 *мл* р-ра А снова кипятят с $(NH_4)_2S_2O_8$, образовавшийся $MnO_4^-$ обесцвечивают 2 каплями конц. HCl и титруют $CrO_4^{2-} + VO_3^-$ р-ром I. К оттитрованному р-ру прибавляют 0,004 н. $KMnO_4$ до розового окрашивания, удаляют его избыток 0,004 н. р-ром $NaNO_2$ и титруют $VO_3^-$ р-ром I. В случае фотометрич. определения Mn 5 *мл* р-ра А кипятят с $KJO_4$ в присутствии $H_2SO_4$ и $H_3PO_4$ и фотометрируют (фотометр Спеккера, фильтр № 604). Для амперометрич. определения Fe восстанавливают $Fe^{3+}$ в 5 *мл* р-ра А до $Fe^{2+}$ в Ag-редукторе в $H_2SO_4$ (1 : 1), прибавляют 0,0004 н. $K_2Cr_2O_7$ и его избыток оттитровывают р-ром I. При фотометрич. определении Fe к 5 *мл* р-ра А прибавляют р-р, содержащий *о*-фенантролин, $NH_2OH \cdot HCl$, $CH_3COONa$ и $CH_3COOH$ и фотометрируют (фильтр № 603). Для определения Mo пробу в виде валика (диам. 6—12 *мм*, длина 50—100 *мм*) подвергают электролитич. обработке в течение 1—2 мин. электрич. током в 0,2—0,4 *а/см²* в смеси, состоящей из 225 *мл* $CH_3COOH$, 20 *мл* конц. $HClO_4$ и 5 *мл* воды при 25°. Затем прибавляют цитрат Na и продолжают обработку еще 1—2 мин. Выделенные карбиды отфильтровывают, промывают и переводят в р-р (аналогично приготовлению р-ра А). К 5 *мл* полученного р-ра прибавляют $NH_4SCN$, $SnCl_2$, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, $HNO_3$, разбавляют водой до 100 *мл* и через 10—60 мин. фотометрируют (фильтр № 603). Н. Туркевич

6Д179. **Поправки на взаимное влияние линий при рентгеновском спектрографическом определении ванадия, хрома и марганца в низколегированных сталях.** Zemany P. D. Line interference corrections for X-ray spectrographic determination of vanadium, chromium and manganese in low-alloy steels. «Spectrochim. acta», 1960, 16 № 6, 736—741 (англ.). — Описан рентгеновский флуоресцентный метод определения в сталях небольших кол-в V, Cr и Mn при приблизительно постоянном содержании Ni и Mo. Если разрешение спектрометра невелико, то $VK_\beta$ перекрывается $CrK_\alpha$, а $CrK_\beta - MnK_\alpha$. При анализе измеряют интенсивность $VK_\alpha$ и суммарную интенсивность $VK_\beta + CrK_\alpha$ и $CrK_\beta + MnK_\alpha$, затем, используя в качестве образцов $V_2O_5$ и $K_2Cr_2O_7$, измеряют соответственно отношения интенсивностей $VK_\alpha/VK_\beta$ и $CrK_\alpha/CrK_\beta$. Решая полученные ур-ния, определяют $CrK_\alpha$ и $MnK_\alpha$, по которым, с помощью графиков построенных обычным способом, определяют содержание V, Cr и Mn. При определении интенсивностей линий вводят поправку на фон. Л. Смирнов

6Д180 **Определение некоторых металлов на рентгеновском флуоресцентном спектрометре. I. Флуоресцентный рентгеновский анализ медно-алюминиевых и серебряно-алюминиевых сплавов.** Goto Hidehiro, Ikeda Shigero, Sudo Emiko. Determination of some metals by X-ray fluorescence apparatus. I. Determination of copper and silver in aluminium alloys. «Sci. Repts Res. Insts Iohoku oniv.», 1959, A11, № 6, 451—457 (англ.); «Бунсэки кагаку, Japan Analyst», 1959, 8, № 8, 518—522 (японск.; рез. англ.). — Изучено рентгеновское флуоресцентное излучение Cu в Cu=Al-сплавах и Ag в Ag-Al-сплавах. Показано, что интенсивность линий $CuK_\alpha$ и $CuK_\beta$ пропорциональна конц-ии Cu в Cu—Al-сплавах, а интенсивность линий $AgK_\alpha$ — конц-ии Ag в Ag—Al-сплаве. Интенсивности $CuK_\alpha$ при анализе порошкообразного и плоского металлич. образцов совпадают при условии, что порошкообразная проба измельчена до 200 меш. Метод применен для изучения сегрегации Cu в цилиндрич. образце Cu-Al-сплава. И. Лапутина

6Д181. **Анализ бериллия и окиси бериллия. I. Определение железа. II. Определение меди. III. Определение молибдена.** The analysis of beryllium and beryllium oxide. I. Hibbits J. O., Davis W. F., Menke M. R. The determination of iron. II. Hibbits J. O., Davis W. F., Menke M. R. The determination of copper. III. Hibbits J. O., Davis W. F., Menke M. R., Kallmann S. The determination of molybdenum. «Talanta», 1960, 4, № 1, 61—66; № 2, 101—103; 104—107 (англ.; рез. нем., франц.).—*I*. Описан фотометрич. метод определения Fe в виде комплекса с *о*-фенантролином после экстракционного выделения $Fe^{3+}$ при помощи триоктилфосфиноксида (I). Окись бериллия растворяют в 6 *M* $H_2SO_4$, металлич. Be — в 6 *M* HCl (нерастворимый остаток прокаливают, сплавляют с $KHSO_4$, отдымляют с $HF + HCl + H_2SO_4$ и присоединяют к основному р-ру) и экстрагируют $Fe^{3+}$ 0,01 *M* р-ром I в циклогексане из 6 *M* HCl. Экстракт промывают р-ром HCl и $Fe^{3+}$ реэкстрагируют 3 *M* р-ром $H_2SO_4$. К реэкстракту добавляют HCl и снова экстрагируют $Fe^{3+}$ 0,01 *M* р-ром I в циклогексане. Аликвотную порцию экстракта разбавляют изопропиловым спиртом, восстанавливают гидрохиноном $Fe^{3+}$ до $Fe^{2+}$, прибавляют *о*-фенантролин и через 2 часа спектрофотометрируют при 510 *мμ*. Контрольный опыт проводят через все стадии метода. Исследовано влияние 68 элементов. Мешают: Ga, Te и Si. Ошибка определения ±3%.

*II*. Метод основан на фотометрировании комплекса $Cu^+$ с неокупроином (2,9-диметил-1,10-фенантролином) в метилизобутилкетоне (II). Пробу (~50 γ Cu) растворяют, как описано выше при определении Fe прибавляют 5 *мл* конц. HCl, 10 *мл* конц. $H_2SO_4$, 10 *мл* 50%-ной лимонной к-ты, 5 *мл* 10%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, разбавляют водой до ~100 *мл*, охлаждают льдом, вводят 50%-ный р-р NaOH до pH 5,0 ± 0,1, поддерживая льдом комнатную т-ру р-ра, прибавляют 10 *мл* 0,1%-ного р-ра неокупроина, выдерживают 2 часа и затем экстрагируют посредством II (10 *мл*). Органич. слой отделяют, центрифугируют и спектро-

фотометрируют при 457 *мμ*, применяя **II** в качестве р-ра сравнения. Параллельно через все стадии анализа проводят контрольный опыт. **Cr** и **Hf замедляют** развитие окраски. Ошибка определения ±5%.

*III.* Метод основан на фотометрировании роданидного комплекса, Mo в II. Пробу (~75 γ Mo) растворяют как описано ранее, р-р переносят в делительную воронку, добавляют 1 *г* лимонной к-ты, 1 *мл* р-ра $FeCl_3$ (1 *мг* Fe/*мл*), 5 *мл* конц. HCl или 10 *мл* конц. $H_2SO_4$ и разбавляют водой до 70 *мл*. Охлаждают до комнатной т-ры, добавляют 2 *мл* бромной воды, 10 *мл* 25%-ного р-ра KSCN, 5 *мл* 25%-ного р-ра $SnCl_2$ в конц. HCl и через 10 мин. экстрагируют посредством II (10 *мл*) в течение 1,5 мин. Водн. фазу отбрасывают, к экстракту добавляют 35 *мл* 2%-ного р-ра $H_2C_2O_4$ и взбалтывают 1 мин. К органич. фазе прибавляют 35 *мл* 2,4 *M* HCl, взбалтывают 1 мин., и отбрасывают водн. фазу. Экстракт выдерживают >2 час. в плотно закрытой делительной воронке, затем центрифугируют 1 мин. и спектрофотометрируют при 500 *мμ* в 2-*см* кюветах, применяя II в качестве р-ра сравнения. Контрольный опыт проводят через все стадии анализа. Определению мешают Pt, Pd, Rh, V, Te при содержании 10 *мг*. Re мешает в значительно меньших кол-вах. Ошибка определения ±4%. В. Лукьянов

**6Д182. Комбинированный метод анализа алюминиевой бронзы.** Freegarde M., Allen B., Mrs. A composite procedure for the analysis of aluminium bronze alloys. «Analyst», 1960, **85**, № 1015, 731—735 (англ.).—Описан метод анализа бронз, содержащих Cu, Al, Fe, Ni, ⩽ 2,5% Mn, ⩽ 0,5 Zn, ⩽ 0,5 Pb, 0,1% Si и ⩽ 0,5% Sn. Образец обрабатывают смесью HCl, $HNO_3$ и $H_2SO_4$, отфильтровывают $PbSO_4$ и кремнекислоту и в полученном фильтрате определяют Cu путем электролитич. осаждения ее на сетчатом Pt-катоде. $PbSO_4$ растворяют на фильтре в р-ре $CH_3COONH_4$. К полученному р-ру прибавляют $NH_4OH$ до щел. р-ции по тимоловому синему, Pb экстрагируют в виде дитизоната хлороформом и фотометрируют хлороформный р-р. Фильтр с остатком кремнекислоты прокаливают и гравиметрически определяют Si в виде $SiO_2$. Остальные элементы определяют, используя аликвотные порции электролита, оставшегося после электроосаждения Cu. Fe определяют спектрофотометрически, обрабатывая аликвотную порцию электролита комплексоном III (I) в присутствии $H_2O_2$ (мешающее действие Al устраняют добавлением винной к-ты; р-р сравнения — аналогично обработанная порция электролита, но без введения $H_2O_2$). Ni фотометрируют в виде комплекса с циклогексанондиоксимом, применяя р-ры гуммиарабика и Teepol для стабилизации окраски р-ра. Для определения Al к порции электролита добавляют р-р **I**, избыток последнего связывают добавлением $Cu^{2+}$, вводят NaF и выделившийся I (в кол-ве, эквивалентном содержанию Al) оттитровывают стандартным р-ром $Cu^{2+}$. При определении Zn в аликвотной порции электролита предварительно выделяют следовые кол-ва Cu, извлекая последнюю хлороформом в виде комплекса с неокупроином, затем в водн. слой добавляют р-ры KCN и $CH_2O$, экстрагируют Zn р-ром дитизона в $CCl_4$ и полученный экстракт фотометрируют. Mn окисляют до $HMnO_4$ с помощью $KJO_4$, и полученный р-р фотометрируют. Sn определяют полярографически. Полный анализ одной пробы занимает ~3,5 часа. Результаты, полученные с помощью описанных методов, удовлетворительно согласуются с данными обычных методов определения перечисленных элементов. А. Зозуля

**6Д183. Анализ некоторых сплавов на основе циркония.** Елинсон С. В., Победина Л. И., Мирзоян Н. А. «Ж. аналит. химии», 1960, **15**, № 3, 334—338 (рез. англ.).—Разработан метод определения Al, Be, Mg, U и Zn в сплавах на основе Zr, после предварительного удаления Zr экстрагированием хлороформным р-ром нитрозофенилгидроксиламиновой к-ты. К 15 *мл* 1,5 н. $H_2SO_4$ прибавляют 5 *мл* 5%-ного водн. р-ра купферона (I) и 10 *мл* $CHCl_3$, встряхивают 2 мин., отделяют органич. фазу и прибавляют ее к р-ру пробы, содержащей ~20 *мл* Zr, в 1 н. $H_2SO_4$. После экстрагирования Zr, к водн. фазе прибавляют вторую порцию экстрагента, приготовленного из 15 *мл* 1 н. $H_2SO_4$, 1 *мл* 5%-ного I и 10 *мл* $CHCl_3$. Третью экстракцию проводят чистым $CHCl_3$ (5 *мл*). Для отделения 100 *мг* Zr применяют 20 *мл* 5%-ного I при первой экстракции и до 5 *мл* — при второй. В водн. фазе Al определяют при помощи алюминона, Mg — титанового желтого, Be — бериллона, U — $H_2O_2$, Zn (в отсутствие Mg) — комплексонометрически. В. Лукьянов

**6Д184. Новый метод анализа свинцовых и свинцовооловянных бронз.** Mohr Eberhard. Neue Verfahren zur Untersuchung von Bleibronzen und Bleizinnbronzen. «Chem. Techn.», 1960, **12**, № 5, 280—284 (нем.).—Описаны усовершенствованные методики определения Cu, Pb, Ni и Fe в бронзах. Cu определяют по известной р-ции с $NH_4SCN$ и KJ. Предлагаемый вариант отличается тем, что выделяющийся $J_2$ постепенно вводится в р-цию с $Na_2S_2O_3$, р-р которого прибавляют равномерной медленной струей. Избыток $Na_2S_2O_3$ оттитровывают разбавленным р-ром $J_2$. Этим достигается обратимость конечной точки и большая точность. Определение можно выполнить и потенциометрически. Средняя ошибка определения Cu составляет ±0,21%. Для определения Pb р-р после титрования Cu подщелачивают и добавляют KCN, причем роданид меди растворяется, а Pb осаждается в виде $Pb(OH)_2$. Осадок растворяют в избытке комплексона III, который затем оттитровывают при pH 9—10 р-ром $Mn^{2+}$ по эриохрому черному T. При определении Ni его экстрагируют хлороформом в виде диметилглиоксимата и экстракт фотометрируют на фотометре Пульфриха со светофильтром S 47. В водн. фазе фотометрически определяют Fe в виде комплекса с сульфосалициловой к-той с тем же светофильтром. В. Лукьянов

**6Д185. Полярографическое определение примесей свинца и сурьмы в металлическом олове.** Kádárné Pauncz Judit. Az ólom-és antimon-szennyezés polarográfiás meghatározása fémónban. «Magyar kém. lapja», 1960, **15**, № 7, 330—331 (венг).—Описан метод определения Pb, Sb и Cu в олове без предварительного их выделения. К 0,1 *г* образца прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра винной к-ты, упаривают, вводят 5 *мл* 20%-ной HCl, небольшими порциями прибавляют 6 *г* $KClO_3$ и нагревают на водяной бане с обратным холодильником до полного растворения металла. Полученный р-р выпаривают, остаток растворяют в 4 *мл* конц. HCl, обрабатывают двумя порциями (с промежутком в 10 мин.) твердого $Na_2SO_3$ (всего 1 *г*) и нагревают 30 мин. Р-р выпаривают, остаток растворяют в 20%-ном р-ре NaOH, прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра KCN, пропускают 8—10 мин. $N_2$ и полярографируют. В этих условиях $Pb^{2+}$ и $Sb^{3+}$ дают хорошо выраженные волны ($E^{1/2}$ —0,85 и —1,37 *в* соответственно) даже в присутствии больших кол-в Cu. Для определения Cu избыток HCl (после растворения образца) отгоняют, к остатку прибавляют 1 н. р-р $NH_4OH$ — $NH_4Cl$ (содержащий 0,1 *г* желатины) и полярографируют. Содержание каждого металла определяют методом добавок. Нижний предел определения 0,01%, ошибка ±5%. И. Криштофори

**6Д186. Фазовый анализ сплавов на никелевой основе.** Клячко Ю. А., Шапиро М. М. «Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР», 1960, **12**, 383—392.—Разработан метод фазового анализа жаропрочных сплавов на Ni-основе, состоящий в разделении фаз электролизом при анодной плотности тока 0,025 *а/см²* и т-ре

7—9° с использованием в качестве электролита, р-ра, содержащего (в %) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 3, NaCl 3,5 и $H_2SO_4$ 5%. В этих условиях достигается полное выделение интерметаллидной фазы (ИФ). Определение ИФ и карбидов проводят из одной пробы. Осадок после электролиза счищают с образца, промывают водой и этанолом, высушивают и подвергают электронномикроскопич. и рентгеноструктурному анализу. Для отделения ИФ от карбидной фазы промытый водой осадок обрабатывают 10%-ной $H_2SO_4$ сначала на холоду, а затем при нагревании в течение 30 мин. до 90°. При этом ИФ переходит в р-р, который анализируют обычными методами. Нерастворимый остаток исследуют электронномикроскопич. и рентгеноструктурным методами на содержание карбидов. Для определения карбидов остаток, промытый водой, переносят в воронку со свежепрокаленным асбестом, высушивают в токе $H_2$ и определяют С сожжением в печи Марса при 1300°. Для определения неметаллич. включений отдельный образец металла растворяют в течение 24 час. Осадок обрабатывают кислотноокислительными смесями по методу, принятому при анализе неметаллич. включений в стали. Метод рекомендуется для фазового анализа сплавов на Ni-основе с различными легирующими элементами. Е. Богомильская

6Д187. **Пример спектрального анализа проводников с применением статистики. Часть II. Метод спектрального анализа никелевых катодов (электровакуумных приборов) и исследование точности определений.** Otsuka Shigeru, Uemura Noboru. «Nat. Techn. Rept.», 1959, 5, № 4, 377—394 (японск.)

6Д188. **Полярографическое определение меди, цинка и хрома в катализаторе.** Саранча Е. Т., Дзюбенко М. Г. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 9, 1077—1078.—0,1—0,15 *г* катализатора растворяют в 2—3 *мл* 35%-ной $HNO_3$ и выпаривают досуха (при этом Cr окисляется до Cr(6+)). По охлаждении осадок растворяют в 10 *мл* воды и 0,5 *мл* 35%-ной $HNO_3$, р-р слегка упаривают и фильтруют. Осадок промывают несколько раз водой, и фильтрат разбавляют водой до 100 *мл*. В ячейку с Hg-анодом вводят 1 *мл* полученного р-ра, прибавляют 2 *мл* 1 н. NaOH и 1 *мл* 0,01%-ного р-ра желатины, пропускают $H_2$ (5 мин.) и полярографируют. Для Cu, Cr и Zn $E_{1/2}$ равны —0,3, —0,8 и —1,35 *в* соответственно. Ю. Буслаев

6Д189. **Спектральный метод определения примесей в сере высокой чистоты.** Рудневский Н. К., Малкова О. П. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 2, 367—368.—В кварцевом стаканчике смешивают 4 *г* анализируемой серы с 20 *мг* угольного порошка, затем S сжигают, а угольный порошок помещают в отверстие графитового электрода. Спектр возбуждают в дуге постоянного тока при 10 *а* и фотографируют на кварцевом среднем спектрографе. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S$, lg *C* или *S*, lg *C* по линиям: Ni 3050,8, Co 3412,6, Ag 3280,7, Cu 3274, Cr 4254,3 и Mn 2801,1 A. Для сравнения интенсивности линий используют фон около аналитич. линий. Положение графиков зависит от мол. состава эталонов, поэтому для создания равных условий в эталоны вносят сульфиды металлов. Чувствительность анализа $10^{-5}$—$10^{-6}$%. Величина потерь элементов при сжигании хорошо воспроизводится. Г. Кибисов

6Д190. **Определение качества сульфаминовой кислоты.**—. Analytical methods for the inspection of sulphamic acid. Product. Group. U. K. Atomic Energy Author., 1960, № 80, 15 pp. (англ.).—В технич. сульфаминовой к-те определяют: общую кислотность — (алкалиметрически в присутствии тимолового синего), содержание аминогруппы (титрованием р-ром $NaNO_2$), содержание примеси В (фотометрически в виде соединения с куркумином), содержание $Cl^-$ (турбидиметрически в виде AgCl), содержание Р (визуальной колориметрией в виде фосформолибденового комплекса), содержание золы (прокаливанием при 600°), содержание $SO_4^{2-}$ (гравиметрич. методом), общее содержание S (также гравиметрически после окисления р-ром $NaNO_2$), содержание летучих в-в (по потере в весе после двухчасового нагревания при 110°), и содержание нерастворимых в воде в-в (гравиметрически). Ю. Лянде

6Д191. **Анализ эмалей, содержащих цирконий, сурьму или кобальт.** Debras-Guédon Jeannine, Voinovitch I. A., Lancelot M. Analyse d'émaux contenant de la zircone, de l'antimoine ou du cobalt. «Chim. analyt.», 1960, 42, № 9, 437—447 (франц.).—Приведены 3 схемы анализа эмалей, содержащих в качестве основных элементов Zr, Sb и Co. Описаны способы определения Sb, Zr, Co, Pb, Sn, Ti, V, Al, Fe, Ca, Mg, Zn, B, K, Na, Li, Ba, Si и Mn. Е. К.

**См. также**: Определение: Na 6И257, 6Н389; K 6И257, 6Н389, 6С70; Cu 6К112, 6К156, 6Н35, 6П342; Mg 6Л317, 6С71, 6С72; Ca 6С72—6С74; Pb 6И343, 6И344, 6Н16; Bi 6Л317, Co 6П341; Ni 6К160, 6С77; Fe 6Н35. FeO + + $Fe_2O_3$ 6П340; B 6Е36; CO 6И377; $CO_2$ 6С81; Si 6К112; N 6Е78, 6Е79, 6Н197, 6С86; P 6Н35; As 6С78; S 6Е77, $H_2S$ 6М133; $SO_2$ 6М133; $SO_3$ 6М133; $Fe^-$ 6Н77, Cl 6Е74; $J_2$ 6К53; $OH^-$ 6Б534. Анализ: воды 6И260, 6И261, 6И322, 6И332; сточных вод 6И262, 6И322; минералов 6Б243, 6Г28, 6Г36; силикатов 6К297—6К299, 6К354; удобрений 6К96; электролитов 6К172, 6К174.

## АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *А. А. Черкасский*

6Д192. **Определение растворителя окклюдированного органическими веществами.** Childs C. E., Henner E. B. Determination of occluded solvent in organic compounds. «Chemist-Analyst», 1960, 49, № 1, 26 (англ.).—Предложен способ удаления и определения р-рителя, окклюдированного органич. в-вами, плавящимися и кипящими при высоких т-рах, и остающегося в них после обычного высушивания. Образец в-ва нагревают в пробирке в токе воздуха (60 *мл/мин*) электрич. печью, р-ритель отгоняют и собирают в U-образной ловушке, охлаждаемой твердой углекислотой. Затем ловушку нагревают до комнатной т-ры, прибавляют к конденсату в ней 5—10 µ*л* жидкости, не мешающей хроматографич. анализу р-рителя, и вводят пробу полученной смеси в газовый хроматограф. Применение диметилового эфира тетраэтиленгликоля в качестве стационарной фазы обеспечивает хорошее разделение спиртов и воды; для определения других р-рителей рекомендуется динонилфталат. И. Вихт

6Д193. **Расплавленные смеси солей как жидкие фазы в газо-жидкостной хроматографии.** Hanneman Walter W., Spencer Charles F., Johnson Julian F. Molten salt mixtures as liquid phases in gas chromatography. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 11, 1386—1388 (англ.).—Для газо-жидкостной хроматографии при т-рах 150—400° применены колонки, заполненные эвтектич. смесями неорганич. солей на огнеупорном кирпиче в качестве носителя. Плавящуюся при ~150° смесь $NaNO_3 - KNO_3 - LiNO_3$ (18,2 : 54,5 : 27,3) растворяют в воде, добавляют огнеупорный кирпич (71,4% к весу смеси), выпаривают досуха и полученной смесью наполняют колонку. Приведены значения времени удерживания нормальных парафинов ($C_{15}$—$C_{28}$) при 300°, полифенильных соединений при 250—400°, а также некоторых пиридинов, хинолинов, сульфидов, ароматич. и алифатически-ароматич. эфиров, фуранов, кетонов, изотиоцианатов, аминов, тиазолов, олефинов, терпеноидных соединений и

полиароматич. углеводородов при хроматографировании на описанной колонке и применении в качестве газа-проявителя He (35 *мл/мин*). Разделяющая способность указанной смеси солей ниже, чем у обычных органич. стационарных фаз. Э. Усова

**6Д194. Изучение экстракционной перегонки с помощью циркуляционной газовой хроматографии.** Porter Roger S., Johnson Julian F. Extractive distillation by circular gas chromatography. «Industr and Engng Chem.», 1960, **52**, № 8, 691—694 (англ.).—См. РЖХим, 1960, № 16, 65166

**6Д195. Данные инфракрасного количественного анализа.**—Infrared quantitative analysis data. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 9, 1211—1212 (англ.).—Приведены условия и результаты ИК-определения *м*-толуидина в *N*-этил-*м*-толуидине и 1,2-диметил-4-этил-, 1,3-диметил-2-этил-, 1,2-диметил-3-этил-, 1,4-диметил-2-этил-, 1,3-диметил-4-этил-, 1,2,4,5-тетраметил-, 1,2,3,5-тетраметил-, 1-метил-3-*трет*-бутил-, 1-метил-3-*н*-пропил-, 1-метил-4-*н*-пропил-, 1,2-диэтил-, 1,3-диэтил-, *трет*-бутил-*н*-бутил-, изопропил-, *н*-пропил-, 1-метил-3-этил-, 1-метил-4-этил-, 1-метил-2-этил-, 1,3,5-триметил-, 1,2,4-триметил- и 1,2,3-триметилбензолов. В. Маноле

**6Д196. Обработка спектрометрических данных по методу наименьших квадратов.** Barnett H. A., Bartoli A. Least-squares treatment of spectrometric data. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 9, 1153—1156 (англ.).—Подробно изложено применение метода наименьших квадратов (МНК) для вывода расчетных ур-ний при колич. ИК-анализе. Метод применим также для обработки масс-спектрометрич. данных. При анализе *n*-компонентной системы снимают спектры *m* искусств. смесей ($m > n$) и для каждой смеси определяют оптич. плотности (ОП) при аналитич. длинах волн. Данные обрабатывают по МНК и получают *n* ур-ний, выражающих зависимость конц-ии каждого из *n* компонентов анализируемой смеси от ОП при аналитич. длинах волн. Рассмотрен также случай, когда у одного или нескольких компонентов смеси отсутствует линейная зависимость между конц-ией и ОП. Описанный способ использован при разработке метода ИК-анализа различных фракций каменноугольной смолы. В частности, при анализе 8-компонентных искусств. смесей, соответствующих по составу высококипящей ксиленольной фракции, относительная ошибка составила 0,17—1,05%; пробы растворяли в $CS_2$, ОП измеряли по методу базисной линии. В. Плахов

**6Д197. Изучение окислительных процессов в элементарном анализе. Сообщение III. Активирование и дезактивирование окислительных слоев, используемых при работе в атмосфере двуокиси углерода. Сообщение IV. Влияние толщины слоя и скорости движения газа при анализе методом сожжения.** Kainz Gerald, Horwatitsch Heinz. Zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge bei der Elementaranalyse. III. Mitt. Aktivierung und Desaktivierung von Oxydationsschichten, die in Kohlendioxydatmosphäre verwendet werden. IV. Mitt. Über den Einfluß der Schichtlänge und der Strömungsgeschwindigkeit bei der Verbrennungsanalyse, «Z. analyt. Chem.», 1960, **176**, № 1, 17—27; № 3, 175—185 (нем.).—*III*. Изучены процессы активирования и дезактивирования, происходящие в окислительном слое (ОС) в условиях определения азота по способу Дюма — Прегля. В качестве ОС испытаны ряд препаратов CuO различной степени дисперсности, смеси CuO—$Pb(CrO_4)_2$, CuO—Ag и др. Показано, что нагревание в токе $CO_2$ приводит к дезактивированию ОС вследствие уменьшения поверхности CuO (спекание и диссоциация CuO с образованием $Cu_2O$). При нагревании в токе $O_2$ активность ОС частично (на 12—25%) восстанавливается. При т-рах $\geqslant 500°$ дезактивирование ОС компенсируется увеличением скорости р-ции между CuO и $CH_4$ и мало сказывается на результатах анализа.

*IV*. На примере окисления $CH_4$ с использованием различных препаратов CuO (РЖХим, 1957, №7, 2513) изучена зависимость их окислительного действия (ОД) от т-ры, толщины слоя, скорости тока газа-носителя (ГН) и от характера препарата (величины его поверхности и парциального давления $O_2$ над ним). Показано, что ОД прямо пропорционально т-ре слоя, т. е. скорости р-ции $CH_4$ с CuO, времени контакта, и, соответственно толщине слоя и обратно пропорционально скорости тока ГН, а также величине поверхности окисла и парциальному давлению $O_2$ над ним. Сообщение II см. РЖХим, 1961, 3Д176. Г. Анисимова

**6Д198. Определение органического азота по микрометоду Кьельдаля в водах, содержащих большое количество минерального азота.** Дудова М. Я. «Гидрохим. материалы», 1960, **30**, 164—169.—Установлено, что для точного определения органич. N в природных водах необходимо предварительно удалить из них ионы $NH_4^+$, $NO_3^-$ и $NO_2^-$. Ионы $NH_4^+$ удаляют отгонкой аммиака после прибавления боратного буферного р-ра (pH 7,4), ионы $NO_3^-$ и $NO_2^-$ восстанавливают затем в кислой среде с помощью $FeSO_4$ до NO, которую удаляют кипячением. К 100—500 *мл* анализируемой воды в круглодонной колбе прибавляют 10 *мл* буферного р-ра, приготовленного из 54 *мл* 0,1 н. р-ра $Na_2B_4O_7$ и 446 *мл* 0,2 *M* р-ра $H_3BO_3$, отгоняют ~70% жидкости, остаток переносят в колбу Кьельдаля емк. 100 *мл*, прибавляют 1 *мл* конц. $H_2SO_4$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (из расчета 80 *мг* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ на 1 *мг* нитратного или нитритного N), упаривают р-р до 3—5 *мл* и определяют органич. N по методу Кьельдаля. Разложение проводят в присутствии $CuSO_4$, аммиак отгоняют в приборе Парнаса, улавливают его 5 *мл* 0,01 н. р-ра бийодата калия, избыток которого определяют йодометрически. Ошибка определения 5—10%. В. Григорьян

**6Д199. Газо-жидкостная хроматография. Программированный температурный контроль работы капиллярной колонки.** Teranishi Roy, Nimmo C. C., Corse Joseph. Gas-liquid chromatography. Programmed temperature control of the capillary column. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 11, 1384—1386 (англ.).—Для разделения сложных искусственных и природных смесей углеводородов применена капиллярная колонка из нержавеющей стали, содержащая Твин-20 в качестве стационарной фазы, с программированным температурным режимом и аргоновым ионизационным детектором (РЖХим, 1961, 2Е31). Программирование т-ры расширяет возможности анализа смесей и сокращает время анализа. Приведены выходные кривые анализов смеси ксилолов и масла, обусловливающего запах земляники (интервал т-р кипения компонентов 80—200°). Э. Усова

**6Д200. Определение следов примесей в газах методом газо-жидкостной хроматографии.** Kent T. B. The determination of trace impurities in gases by gas chromatography. «Chemistry and Industry», 1960, № 41, 1260—1261 (англ.).—Описан метод определения следов примесей в газах методом газо-жидкостной хроматографии (без выделения основного компонента и без концентрирования примесей) с помощью аргонового ионизационного детектора. Определены примеси $5 \cdot 10^{-4}$% $C_2H_2$ в $N_2$ в присутствии $10^{-2}$% $C_3H_8$, $5 \cdot 10^{-4}$% $C_2H_2$ в $C_2H_6$ и $10^{-2}$% $C_2H_2$ в $C_3H_6$. Применялись колонки с диметилсульфоланом на огнеупорном кирпиче (30—40 меш) при 10—20°. Э. Усова

**6Д201. Определение хлороформа в водном растворе.** Robinson E. A. The determination of chloroform in aqueous solution. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 4, 305—308 (англ.; рез. франц., нем.).—Найдены условия, при которых $CHCl_3$ в водн. р-ре полностью гидролизуется щелочью при комнатной т-ре. В колбу емк. 30 *мл* наливают ~15 *мл* 7 н. р-ра KOH, колбу взвеши-

вают. Р-ром $CHCl_3$, содержащим 0,2—3 *мг* $CHCl_3$ в 1 *мл*, наполняют колбу до метки, оставляя пространство ⩽ 1 *мл*, колбу быстро закрывают и взвешивают. Р-р $CHCl_3$ вводят под поверхность жидкости (во избежание испарения $CHCl_3$) и лишь последние капли выливают на ее поверхность. Жидкость перемешивают, оставляют на 6 час. при 20°, вливают р-р в 25 *мл* 4 н. $HNO_3$, титруют в присутствии фенолфталеина 4 н. $HNO_3$ до обесцвечивания р-ра, прибавляют еще 1 *мл* $HNO_3$ и определяют $Cl^-$ по методу Фольгарда.

И. Виха

6Д202. **Применение пламенного детектора с пламенем окиси углерода в газовой хроматографии.** Baddiel C. B., Cullis C. F. The use of a carbon monoxide flame detector in gas chromatography. «Chemistry and Industry», 1960, № 37, 1154—1155 (англ.).—Для того, чтобы преодолеть обычный недостаток пламенных детекторов (ПД) с водородным пламенем (высокий коэф. диффузии $H_2$) и недостаток, сопутствующий хроматографич. разделению галоидсодержащих в-в (образование корродирующих галоидоводородов и паров воды), предложено применять ПД с пламенем окиси углерода. В качестве примера приведена полученная с помощью ПД с пламенем окиси углерода хроматограмма смеси фтор- и фторхлорметанов, разделенных при 26° на колонке длиной 360 и диам. 0,4 *см*, заполненной динонилфталатом (20%) на промытом к-той огнеупорном кирпиче. CO и воздух пропускают со скоростями 35 и 400 *мл/мин* соответственно. Площади пиков на хроматограмме прямо пропорциональны кол-вам соответствующих компонентов в смеси. Колич. определение $CFCl_3$ в смеси невозможно, так как это в-во дает на хроматограмме 2 положительных пика и между ними один отрицательный. Это вызвано, по-видимому, чередующимся ускорением и замедлением горения CO при сгорании разных частей органич. молекулы.

Б. Колоколов

6Д203. **Анализ разбавленных водных растворов методом газо-жидкостной хроматографии.** Swoboda P. A. T. The analysis of dilute aqueous solutions by gas chromatography. «Chemistry and Industry», 1960, № 41, 1262—1263 (англ.).—Для устранения влияния воды при хроматографировании разб. (до 0,1%) р-ров низших спиртов применена газо-жидкостная хроматография на двойной колонке. В первой части, заполненной смесью диглицерин — целит (2 : 8), спирты отделяют от воды, во второй части, заполненной смесью полиэтиленгликоль 400 — целит (1 : 9), происходит разделение спиртов. Применялись газ-проявитель Ar, колонка, нагретая до 75°, и аргоновый ионизационный детектор. Разделена смесь нормальных спиртов $C_3$—$C_6$ в виде 0,1%-ного водн. р-ра.

Э. Усова

6Д204. **Разделение изомерных спиртов методом газо-жидкостной хроматографии. Сообщ. 2. Разделение насыщенных спиртов $C_8$.** Kallina Dorothea, Kuffner Friedrich. Trennung isomerer Alkohole mittels der Gas-Flüssig-Chromatographie. 2. Mitt. Trennung gesättigter $C_8$ — Alkohole. «Monatsh. Chem.», 1960, **91**, № 2, 289—293 (нем.).—Исследовано разделение 15 изомерных насыщ. октиловых спиртов (ОС) на колонках длиной 182 и диам. 0,8 *см*, заполненных целитом, с нанесенными на него полиэтиленгликолем (I) (рабочая т-ра 163°), касторовым маслом (т-ра 163 и 145°) или ланолином (т-ра 162°). Газ-проявитель $N_2$ пропускают со скоростью 1—1,3 *л/час*. Наилучшее разделение достигнуто на I, хотя полное разделение всех изомеров не удалось ни на одной из примененных колонок. Приведены величины времени удерживания для изученных изомеров ОС на указанных выше неподвижных фазах. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 12, 47217.

Б. Колоколов

6Д205. **Идентификация органических соединений. Сообщение XXXVII. Хроматографическое разделение на бумаге спиртов в виде соответствующих ксантогенатов.** Gasparič Jiři, Borecky Jiři. Identifizierung organischer Verbindungen. XXXVII. Mitt. Ein Beitrag zur papierchromatographischen Trennung der Alkohole als Xanthogenate, «J. Chromatogr.», 1960, 4, № 2, 138—143 (нем., рез. англ.).—Изучено поведение алкилксантогенатов (АК), получаемых из спиртов (Сп), при хроматографировании на бумаге. Для получения АК смешивали каплю исследуемого Сп в пробирке с ~0,1 г порошкообразного KOH, нагревали, прибавляли 0,5 мл $CS_2$, перемешивали в течение нескольких минут стеклянной палочкой, (погрузив пробирку в теплую воду) испаряли избыток $CS_2$, и остаток растворяли в нескольких каплях воды при умеренном нагревании. Полученный р-р хроматографировали на бумаге Ватман № 1, 2, 3 или WF I методом восходящей или нисходящей хроматографии, применяя в качестве элюентов 2%-ный р-р KOH, 5%-ный р-р $NaHCO_3$, конц. р-ры $NH_3$, KCl, $Na_2CO_3$, воду или 30%-ный р-р $K_2CO_3$. Хроматографич бумагу предварительно пропитывали 5%-ным р-ром KCl, $Na_2CO_3$ или $K_2CO_3$. Найдено, что лучше всего открывать АК на проявленных хроматограммах обрызгиванием 10%-ным р-ром $NiSO_4$ или смесью 9 ч. 5%-ного р-ра $AgNO_3$ и 1 ч. конц. р-ра $NH_3$. Установлено, что в ряду АК $C_1$—$C_{12}$ значения $R_f$ возрастают с увеличением числа C-атомов, что АК следует хроматографировать с помощью сильно щел. элюатов, т. к. иначе они разлагаются или дают двойные и размытые пятна на хроматограммах и, что хроматографич. бумага не должна содержать следов тяжелых металлов, образующих соли с АК. Вследствие неустойчивости АК они не являются лучшими производными Сп для их хроматографич. определения. Сообщение XXIX. РЖХим, 1960, № 11, 42490.

Б. Колоколов

6Д206. **Разделение низших алифатических альдегидов и кетонов методом хроматографии на бумаге и их количественное определение.** Заиков Г. Е. «Ж. аналит. химии», 1960, **15**, № 5, 639—642 (рез. англ.).—Для качеств. и колич. определения карбонильных соединений, образующихся при окислении *н*-$C_4H_{10}$, применена хроматография 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ) на ацетилированной бумаге (АБ). Для приготовления АБ в мерный цилиндр емк. 2 *л* наливают 1700 *мл* $C_6H_5CH_3$, 300 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 3 капли конц. $H_2SO_4$, помещают листы бумаги «Ленинградская быстрая», намотанные на тефлоновую спираль, и цилиндр выдерживают 8—10 час. в термостате при 65—70° (р-ция считается законченной, если кусочек бумаги растворяется в $CHCl_3$). Бумагу промывают $CH_3OH$, высушивают на воздухе и за 4—5 мин. до нанесения пробы обрабатывают $CH_3OH$. Для получения ДНФГ исследуемую смесь нагревают с 2,4-динитрофенилгидразином (I) в $CH_3OH$ в слабокислой среде (60°, 1 час.), после чего реакционную смесь наносят на бумагу (~$10^{-6}$ моля ДНФГ) и хроматографируют с помощью $C_6H_{14}$, $C_7H_{16}$ или $C_8H_{18}$, насыщ. $CH_3OH$. Разделению ДНФГ не мешают I ($R_f$ 0,00) и присутствующие в пробе другие продукты окисления углеводородов. Пятна на хроматограммах открывают с помощью 5%-ного этанольного р-ра KOH. Для колич. определения пятна ДНФГ вырезают, элюируют 5 *мл* 5%-ного р-ра KOH и $CH_3OH$ и измеряют оптич. плотность при 480 *мμ*. Ошибка определения ±6% для альдегидов и ацетона и ±10% для метилэтилкетона.

Э. Усова

6Д207. **Анализ 1,2-гликолей и полиоксисоединений. V. Определение глицеринового альдегида посредством определения формальдегида, образующегося при окислении йодной кислотой.** Maros László, Perl... Molnár Ibolya, Schulek Elemér. Adatok a 1,2-glikolok és polioxivegyületek analitikájához. V. A glicerinaldehid meghatározása a perjodátos oxidáció során keletkező formaldehiden keresztül. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 8, 319—321 (венг.; рез. нем.); «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1960, 24, № 1, 67—72 (нем.; рез. русск., англ.).—При окислении глицеринового ал...

легида (I) перйодатом образуется 1 моль формальдегида, который может быть определен йодометрически сульфитно-цианидным методом (РЖХим, 1960, № 12, 47224). 0,4—0,5 *г* I растворяют в воде, доводят объем р-ра до 100 *мл* и 10 *мл* р-ра смешивают с 5 *мл* 0,3 *M* р-ра йодной к-ты. Через 1 час по каплям приливают 1,5 *M* р-р $Na_2SO_3$ до исчезновения окраски йода и еще 0,5 *мл* этого р-ра. Смесь нейтрализуют по метиловому красному, прибавляют 1 *мл* 10%-ной $CH_3COOH$, взбалтывают и наливают сверху 5 *мл* пентана. Через 30 мин. окисляют избыток $Na_2SO_3$ 5%-ным р-ром $J_2$, приливают 3 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, прибавляют 0,2—0,3 *г* KCN, через 2—3 мин. нейтрализуют р-р соляной к-той, прибавляют еще немного HCl и титруют 0,1 н. р-ром $J_2$. 1 *мл* 0,1 н. р-ра $J_2$ соответствует 4,504 *мг* I. Ошибка анализа 0,5%. Непосредственное йодометрич. определение бисульфитного соединения дает заниженные результаты. Часть IV см. РЖХим, 1961, 3Д209.

И. Криштофори

**6Д208. Хроматография слабых органических кислот и оснований на забуференной бумаге.** Вáксмундзки А., Сочевиньски Э. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 454—459.—См. РЖХим, 1960, № 18, 72735.

**6Д209. Упрощенный метод хроматографического разделения и анализа двуосновных кислот $C_4$—$C_{12}$.** Smith Edgar D. Simplified chromatographic separation and analysis of $C_4$ through $C_{12}$ dibasic acids. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 10, 1301—1304 (англ.).—Упрощен описанный ранее метод анализа двуосновных к-т (ДК) $C_4$—$C_{12}$ (Higuchi T. и др., «Analyt. Chem.», 1952, 24, 491). Для приготовления наполнения хроматографич. колонок ~400 *г* кремнекислоты (I) (100 меш) суспендируют в дистил. воде, отстаивают 15 мин., сливают воду с мелкими частицами, повторяют процедуру еще дважды, остаток сушат 24 часа при 110°, смешивают с водой или 1 *M* цитратным буферным р-ром (ЦБР) в соотношении 100 *г* : 64 *мл* и перемешивают 30 мин. Колонку заполняют под вакуумом (30—40 *мм* рт. ст.) 25 *г* полученной смеси. Исследуемый образец смеси ДК растворяют в 40 *мл* $CHCl_3$ или, если он плохо растворим, в 1 *мл* *трет*-амилового спирта с последующим разбавлением $CHCl_3$ до 10 *мл*. Полученный р-р помещают в колонку и проявляют хроматограмму со скоростью 2 *мл/мин* смесью $CHCl_3$—$C_4H_9OH$, постепенно увеличивая конц-ию $C_4H_9OH$ от 0 до 40% и собирая фракции по 10 *мл*. Фракции элюата переносят в Al-чашечки, помещаемые под вытяжной колпак и испаряют р-ритель в токе воздуха в течение 2 час. при обычных условиях, после чего определяют содержание ДК во фракции взвешиванием. ДК $C_4$—$C_7$ разделяют на I, пропитанной водой (если присутствуют $C_8$ и высшие ДК, то они не разделяются и вымываются в нескольких первых фракциях). ДК $C_7$—$C_{10}$ разделяют на I, пропитанной ЦБР (pH 5,4), а ДК $C_9$—$C_{12}$ — на I, пропитанной ЦБР (pH 7,8). Погрешность определения ±5%.

Б. Колоколов

**6Д210. Определение молочной, яблочной и винной кислот методом окисления перманганатом или бихроматом в присутствии серной кислоты и определение яблочной кислоты методом окисления сульфатом церия в присутствии серной кислоты.** Courtoisier A. J. Etude du dosage des acides lactique, malique et tartrique par oxydation permanganique et sulfo — chromique, et du dosage de l'acide malique par oxydation cérique. «Ann. Ecole nat. agric. Alger», 1959, 1, № 3, 40 p., ill. (франц.).—Исследована пригодность различных окислительных систем для окисления молочной (I), яблочной (II) и винной (III) к-т, и показано, что р-р $KMnO_4$ в присутствии $H_2SO_4$ при т-ре 30° недостаточно устойчив и поэтому не пригоден для анализа органич. к-т, способных окисляться до различных продуктов. Для определения I и III рекомендуется пользоваться р-ром $K_2Cr_2O_7$ в присутствии $H_2SO_4$ при 100°, легко и количественно окисляющим эти к-ты. II целесообразно окислять при помощи $Ce(SO_4)_2$ в присутствии $H_2SO_4$ при 100°. Для определения I к пробе прибавляют избыток 0,1 н. р-ра $K_2Cr_2O_7$ в среде 4 н. $H_2SO_4$, смесь нагревают в течение 1 часа на водяной бане в колбе с обратным холодильником, охлаждают и избыток окислителя титруют р-ром соли Мора в присутствии ферроина. Средняя относительная погрешность 1,5%. Для определения III к пробе прибавляют избыток 0,1 н. р-ра $K_2Cr_2O_7$ в 7 н. $H_2SO_4$; после нагревания на водяной бане избыток окислителя определяют, как указано выше. Средняя погрешность 1%. Для определения II к пробе прибавляют избыток 0,1 н. р-ра $Ce(SO_4)_2$ в 11 н. $H_2SO_4$ в присутствии катализатора $Cr_2(SO_4)_3$. После нагревания в течение 1,5 час. на водяной бане избыток окислителя определяют, как указано выше. Средняя погрешность 1%.

Т. Леви

**6Д211. Определение общего количества винной кислоты в в-вах, содержащих винную кислоту.** Giuffrè Luigi, Castoldi Aldo. Dosaggio dell'acido tartarico totale nelle materie tartariche. «Chimica e industria», 1960, 42, № 9, 964—967 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Для определения свободной винной к-ты и тартратов в в-вах, содержащих указанные компоненты, предложен метод, основанный на фильтровании солянокислого р-ра пробы через катионит и последующем колориметрич. определении аниона тартрата (AT) в форме фиолетового комплекса, получаемого в щел. среде с $FeSO_4$ и $H_2O_2$, или потенциометрич. титровании AT р-ром NaOH. К 5—10 *г* анализируемого материала прибавляют 20 *мл* HCl (уд. в. 1,12), через 4 часа жидкость фильтруют, фильтр промывают водой до нейтр. р-ции промывных вод и фильтрат разбавляют до 1 *л*. 50 *мл* р-ра разбавляют до ~200 *мл*, р-р пропускают через колонку с 50 *мл* Катионита IR 120 и элюируют AT р-ром HCl с pH 2. Элюат выпаривают на водяной бане до небольшого объема, фильтруют, фильтрат выпаривают досуха, остаток растворяют в горячей воде и р-р употребляют для анализа. Для колориметрич. анализа к р-ру прибавляют по каплям 1 н. р-р NaOH до pH 6,2 ± 0,5, приливают 0,4 *мл* 1%-ного р-ра $FeSO_4$ и 0,4 *мл* 3%-ного р-ра $H_2O_2$. После развития коричневатой окраски р-р охлаждают при 0° до появления розовато-желтой окраски, прибавляют 10 *мл* 1 н. р-ра NaOH, разбавляют до 50 *мл*, выдерживают 10 мин. при 0° и колориметрируют с помощью колориметра Дюбоска. Для потенциометрич. анализа р-р разбавляют до ~200 *мл* и титруют потенциометрически 0,05 н. р-ром NaOH. Потенциометрич. метод несколько точнее, чем колориметрический.

Т. Леви

**6Д212. Открытие азотистого иприта методом хроматографии на бумаге.** Sakurai Yoshio, Ito Keiichi. Paper chromatographic detection of nitrogen mustard. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 7, 655—656 (англ.).—Предложен метод определения аналогов азотистого иприта, основанный на р-ции с соединениями содержащими меркаптогруппу. На бумагу Тойо Роши № 50 помещают каплю исследуемого р-ра хлоргидрата N-метил-*бис*-(2-хлорэтил)-амина (I), высушивают, на то же место дважды наносят щел. р-р 1,0 *г* реактива Зелигмана (РЗ) в 10 *мл* 10%-ного р-ра NaOH (р-р А) и хроматографируют с помощью системы р-рителей $C_4H_9OH$—$CH_3COOH$—$H_2O$ (8 : 2 : 10). Пятна открывают 0,5%-ным р-ром *n*-диазобензолсульфокислоты в 50%-ном $C_2H_5OH$ (р-р Б), после чего хроматограмму помещают в атмосферу $NH_3$. Получают 4 пятна розового или оранжевого цвета со значениями $R_f$ 0,28 (I), 0,47 (II), 0,58 (III) и 0,90 (IV). На основании данных, полученных при обрызгивании хроматограммы р-ром Б, реактивом Драгендорфа и нитропруссидным реактивом, показано, что пятно I соответствует 6-меркапто-2-нафтолу, полученному в результате щел. гидролиза р-ра А, пятно II соответствует продукту р-ции I с тиолом, пятно III — вероятному продукту окисления тио-

ла, пятно IV — избытку РЗ. Метод дает возможность определения до 1 γ I. Э. Усова

**6Д213. Определение сероуглерода в реакционной массе синтеза ксантогената.** Идельсон Е. М. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 8, 947—948.—Описаны йодометрич. и колориметрич. методы определения $CS_2$ в водн. р-ре ксантогената (I) после извлечения $CS_2$ бензолом. Для йодометрич. определения к ~5 *г* реакционной массы синтеза I прибавляют 5 *мл* воды, экстрагируют $CS_2$ бензолом (3 × 10 *мл*) в делительной воронке, бензольный р-р промывают водой (2 × 20 *мл*), встряхивают его 5 мин. с 10 *мл* 10%-ного р-ра KOH в $C_2H_5OH$, через 15 мин. извлекают образовавшийся I 50 *мл* воды, промывают бензольный слой водой (2 × 50 *мл*), смешивают промывную воду с водн. экстрактом, нейтрализуют смесь $CH_3COOH$ по фенолфталеину и титруют 0,05 н. р-ром $J_2$ в присутствии крахмала. Для колориметрич. определения, основанного на образовании окрашенного продукта р-ции диэтилдитиокарбамата с $Cu^{2+}$-ионами, ~2 *г* реакционной массы экстрагируют бензолом, как описано выше, экстракт разбавляют бензолом до 30 *мл*, аликвотные пробы р-ра, содержащие 0,02—0,08 *мг* $CS_2$, вносят в колориметрич. пробирки, содержащие по 1—2 *мл* 1%-ного р-ра $(C_2H_5)_2NH$ в $C_2H_5OH$, прибавляют по 1 *мл* 0,05%-ного р-ра $(CH_3COO)_2Cu$ или $Cu(NO_3)_2$ в $C_2H_5OH$, доливают р-ром $(C_2H_5)_2NH$ до объема 5 *мл* и сравнивают окраску со стандартной шкалой, приготовленной из этанольного р-ра чистого $CS_2$ или из имитирующих р-ров красителей. Колориметрич. метод менее точен. А. Черкасский

**6Д214. Определение сероуглерода в растворах при помощи использования реакции азида натрия с йодом.** Kurzawa Zbigniew, Meybaum Zbigniew. Oznaczanie dwusiarczku węgla w roztworach za pomocą reakcji azydku sodu z jodem. «Chem. analit.», (Polska), 1960, 5, № 2, 333—334 (польск.; рез. англ.).—Описано определение небольших кол-в $CS_2$ (0,05—1 *мг*) в сточных водах, основанное на индуцировании им р-ции $NaN_3$ с $J_2$ (Feigl F., Chargraff Z. «Z. analyt. Chem.», 1928, 74, 376). К пробе прибавляют 2 *г* $NaN_3$, 6 *мл* 0,1 н. HCl, воду до объема 100 *мл* и 10 *мл* 0,04 н. р-ра $J_2$. Через 30 мин. избыток йода титруют 0,04 н. р-ром $Na_3AsO_3$. Одновременно титруются ксантогенаты. Мешают ионы $S^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ и $SCN^-$. Погрешность ±5%. Н. Туркевич

**6Д215. Новое фотометрическое применение реактива хромат-*о*-дианизидин. II. Косвенное фотометрическое определение некоторых меркаптосоединений: тиогликолевой, тиомолочной и тиояблочной кислот.** Buscaróns F., Artigas J., Rodriguez-Roda C. New colorimetric applications of the chromate-*o*-dianisidine system. II. Indirect colorimetric determination of some mercapto compounds: thioglycolic acid, thiolactic acid and thiomalic acid. «Analyt. chim. acta», 1960, 23, № 3, 217—218 (англ., рез. франц., нем.).—Описанный ранее (сообщение I, РЖХим, 1961, 4Д36) фотометрич. метод определения неорганич. восстановителей применен к определению меркаптосоединений (МС). Метод основан на окислении МС известным кол-вом $K_2CrO_4$ и фотометрич. определении его избытка в виде красного продукта р-ции с *о*-дианизидином (I) в кислой среде (РЖХим, 1958, № 3, 7599). МС определяются при конц-иях 0,1—5 γ/*мл*. К 2 *мл* р-ра $K_2CrO_4$ (200 *мг* $CrO_4^{2-}$ в 1 *л* р-ра) прибавляют р-р МС, 2—3 *мл* 5 н. $H_2SO_4$, через 5—10 мин. вливают 0,5 *мл* р-ра I (0,5 *г* I в 50 *мл* ацетона) и через 25 мин. фотометрируют при 470 *мμ*. Р-цию проводят в атмосфере инертного газа. Метод неприменим для тиоглицерина. И. Титова

**6Д216. Комплексометрия в органическом анализе. VIII. Определение некоторых производных тиомочевины (определение сульфидов).** Buděšínský B., Vaníčková E. V., Körbl J. Komplexometrie in der organischen Analyse. VIII. Bestimmung einiger Derivate des Thioharnstoffs (Bestimmung von Sulfiden). «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, 25, № 2, 456—460 (нем., рез. русск.).—Взаимодействие избытка комплексоната Cd (I) с растворимыми сульфидами (РС), протекающее в щел. среде при повышенной т-ре и приводящее к колич. образованию CdS и выделению эквивалентного кол-ва комплексона (II), использовано для косвенного комплексометрич. определения РС, основанного на титровании выделившегося II в профильтрованном реакционном р-ре 0,05 *M* р-ром $CaCl_2$ в присутствии метилтимолового синего (III). Этот способ пригоден для определения тиомочевины (IV) и некоторых ее производных. Для приготовления ~0,25 *M* р-ра I 93 *г* комплексона III растворяют в 400 *мл* дистил. воды, прибавляют 70 *г* кристаллич. $CdSO_4$ и через 5 мин. 34 *г* безводн. $Na_2CO_3$; через 2—3 часа р-р фильтруют и фильтрат дополняют дистил. водой до 1 *л*. IV и ее производные — ацетилмочевина (V), 5-этил-5-(1-метилбутил)-2-тиобарбитуровая к-та (VI), хлоргидрат никотинальдегидтиосемикарбазона (VII), *n*-ацетаминобензальдегидтиосемикарбазон (VIII) — взаимодействуют с I медленно. Р-цию можно ускорить прибавлением нуклеофильных в-в, в частности гидразина (IX), и щелочи до сильнощел. р-ции. Пробу, содержащую ~0,8 *мг-экв* IV, V, VI, VII или VIII, растворяют в 10 *мл* 1,25 *M* р-ра NaOH, прибавляют 5 *мл* 7 *M* р-ра IX и 10 *мл* р-ра I и нагревают на водяной бане 30 мин. (IV—VI) или 3 часа (VII, VIII). Смесь охлаждают, фильтруют, остаток на фильтре промывают водой, фильтрат разбавляют до 150 *мл* водой, прибавляют 5 *мл* буферного р-ра Шварценбаха и III и титруют р-ром $CaCl_2$ до чисто синей окраски. Получаются результаты, заниженные на 0,1—1,4%. Сообщение VII см. РЖХим, 1961, 4Д121. К. Kámen

**6Д217. Анализ сульфокислот и их солей методом газо-жидкостной хроматографии летучих производных.** Kirkland J. J. Analysis of sulfonic acids and salts by gas chromatography of volatile derivatives. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 11, 1388—1393 (англ.).—Сульфокислоты (СК) и их соли предложено разделять методом газо-жидкостной хроматографии их производных — сульфохлоридов (СХ) и метиловых эфиров (МЭ). Для изотермич. разделения СХ применяют колонку со смесью хромосорб — высоковакуумная силиконовая смазка (8 : 2) (колонка А); при программированном температурном режиме применяют колонку со смесью Целит 545 — силиконовый каучук SE-76 (8 : 2) (колонка Б); для анализа МЭ применяют при пониженном давлении колонку со смесью Апиезон L — хромосорб (2 : 8) (колонка В). Для получения СХ к 0,5 *г* СК или ее соли прибавляют 0,5 *мл* диметилформамида, 20 *мл* $SOCl_2$ и кипятят в колбе с обратным холодильником до прекращения выделения газа. В случае солей СК осадок хлорида отфильтровывают через стеклянный фильтр после разбавления р-ра равным объемом $CH_2Cl_2$. Избыток $SOCl_2$ и р-рителя удаляют в вакууме, остаток растворяют в $CCl_4$ и полученный р-р СХ используют для хроматографирования. Вместо $SOCl_2$ можно применять фосген. Для получения МЭ 0,5 *г* СК растворяют в миним. объеме эфира, прибавляют эфирный р-р $CH_2N_2$ до появления устойчивой желтой окраски, затем прибавляют 15—20%-ный избыток $CH_2N_2$, через 10 мин. р-ритель отгоняют на водяной бане или в токе $N_2$ и остаток растворяют в $CCl_4$ или $C_6H_6$. Приведены выходные кривые анализа смесей СХ 1-бутан- и 3-метил-1-бутан-сульфокислот (колонка Б; начальная т-ра 50°; повышение т-ры 6,4° в 1 мин.; скорость газа-проявителя He 44 *мл/мин*), СХ бензол-, *n*-толуол- и 2,5-диметилбензолсульфокислот (колонка А; т-ра 165°; скорость He 65 *мл/мин*), СХ бензол-, *n*-толуол- и 2-нафталинсульфокислот (колонка А; т-ра 165°; скорость He 80 *мл/мин*), СХ *n*-*н*-бутилбензол- и *н*-додецилсульфокислот (колонка А; т-ра 180°; скорость He 83 *мл/мин*), МЭ *n*-толуол- и 2,5-диметилбензолсульфо-

кислот (колонка В; т-ра 180°; давление на входе 445 *мм*, на выходе 150 *мм*; скорость Не 48 *мл/мин*).

Э. Усова

**6Д218. Газовая хроматография смесей циклогексанола и метилциклогексанола.** Pilleri Rosanna. Gascromatografia di miscele di cicloesanolo e metilcicloesanolo. «Rassegna chim.», 1960, **12**, № 3, 34—35 (итал.).—Описанный ранее метод газо-жидкостной хроматографии с применением сожжения компонентов до $CO_2$ и определения $CO_2$ посредством катарометра (РЖХим, 1955, № 20, 46110) применен для анализа смесей циклогексанола и метилциклогексанола. Неподвижная фаза — Апиезон L, твердый носитель — Целит С 22, т-ра колонки 100°, газ-носитель — $N_2$, скорость потока — 2,5 *л/час*, объем пробы 0,01 *см*³. Расхождение между взятым и найденным содержанием компонентов составляет 1—2 абс.% при содержании каждого компонента от 33 до 67%.

Б. Анваер

**6Д219. Анализ фенилалканов методом газо-жидкостной хроматографии.** Spencer C. F., Johnson J. F. Analysis of phenylalkanes by gas chromatography. «J. Chromatogr.», 1960, 4, № 3, 244—248 (англ.).—Методом газо-жидкостной хроматографии при 240, 270 и 320° на колонках из нержавеющей стали длиной 366 *см* и диам. 0,6 *см*, заполненных 42 *г* смеси 40 ч. асфальта, из которого продувкой азотом в течение 24 час. при 320° удалены летучие в-ва, и 100 ч. огнеупорного кирпича (42—60 меш), исследовано разделение фенилалканов $C_{12}$—$C_{28}$, содержащих одну фенильную группу и имеющих неразветвленную цепь С-атомов. Газ-проявитель Не пропускали со скоростью 35 *мл/мин*. Зависимость времени удерживания от числа С-атомов в каждом гомологич. ряду прямолинейна. Приведены величины времени удерживания исследованных в-в и указаны возможности их разделения.

Б. Колоколов

**6Д220. Количественное определение фенолов в природных водоемах при их содержании 0,001 *мг/л* и выше.** Каплин В. Т., Фесенко Н. Г. «Гигиена и санитария», 1960, № 8, 41—43.—Усовершенствован метод фотометрич. определения фенолов (Ф), основанный на р-ции с 4-аминоантипирином (I). Чувствительность метода повышена в результате применения смешанного экстрагента — смеси $CHCl_3$-*изо*-$C_5H_{11}OH$. На каждые 100 *мл* пробы воды прибавляют по 1 *мл* конц. $H_2SO_4$ и р-ра 100 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 *л* $H_2O$ (для связывания сульфидов) и отгоняют 90% объема пробы для удаления летучих Ф. Объем дистиллята доводят водой до первоначального объема пробы. К 100 *мл* дистиллята в делительной воронке прибавляют 0,5 *мл* буферного р-ра pH 9,8 (20 *г* $NH_4Cl$ в 100 *мл* 25%-ного $NH_4OH$), 1 *мл* 0,2%-ного р-ра I и 1 *мл* р-ра $K_3Fe(CN)_6$ (80 *г/л*) и через 15 мин. экстрагируют посредством 8 *мл* смеси $CHCl_3$ — *изо*-$C_5H_{11}OH$ (1 : 2). Нижний слой фильтруют и фотометрируют на приборе ФЭК-М с синим светофильтром. Окраска устойчива 4—5 час. Миним. определяемая конц-ия Ф 0,001 *мг/л*; ошибка $\leqslant \pm 10\%$.

В. Плахов

**6Д221. Определение ароматических альдегидов методом спектрофотометрии в ближней инфракрасной области.** Powers R. M., Harper J. L., Tai Han. Determination of aromatic aldehydes by near-infrared spectrophotometry. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 10, 1287—1289 (англ.).—Для определения ароматич. альдегидов в присутствии ароматич. кетонов предложено использовать сильную полосу в области 2,2 μ. На примерах бензальдегида (I), 2-хлор-5-окси-I, 2-окси-I, 2-метокси-I, 4-метокси-I, 3-метил-I, 4-метил-I, 2-нитро-I (II), 3-нитро-I (III), 4-нитро-I (IV), 2,2′-бифенальдегида, пиперонала и 1-нафтальдегида показано, что эта полоса является составной (колебания С—Н и С=О связей СНО-группы при 2820 и 1710 *см*$^{-1}$ соответственно). Спектр дейтеро-I подтверждает это предположение. Для р-ров I в $CCl_4$ при λ 2,21 μ закон Бера выполняется при конц-иях I 0,006—0,600 *моль/л*. I в присутствии ацетофенона (1 : 1) или бензофенона (1 : 2) определен с ошибкой 7,7 и 3,3% соответственно. II имеет полосу при 2,176 μ, по которой его можно определять в смеси с III и IV (имеют полосу при 2,203 μ). III и IV можно идентифицировать по слабым полосам при 2,474 и 2,266 μ соответственно.

В. Плахов

**6Д222. Количественное определение *цис*- и *транс*-бутен-(2)-диол-1,4-дибензоатов.** Riemschneider R., Pauling G., Ernst W. Über die quantitative Bestimmung von *cis*- und *trans*-Buten-(2)-diol-1,4-dibenzoat. «Z. analyt. Chem.», 1960, **177**, № 1, 35—36 (нем.).—Изучены ИК-спектры *цис*- и *транс*-бутен-2-диол-1,4-дибензоатов. Предложен метод анализа их смеси, основанный на том, что для *цис*-изомера характерна полоса поглощения при 7,45 μ, которой нет в спектре *транс*-изомера. Для построения калибровочной кривой измеряют поглощение р-ров 50 *мг* смесей изомеров различного состава (от 0 до 100% каждого компонента) в 5 *мл* $CS_2$ при 7,45 μ в кювете из NaCl, при толщине слоя 1 *мм*. Содержание *цис*-изомера вычисляют по величине поглощения испытуемой смеси при 7,45 μ.

Ю. Лянде

**6Д223. Влияние концентрации и растворителя на N—Н-полосы первичных ароматических аминов в ближней инфракрасной области.** Whetsel Kermit B., Roberson William E., Krell Max W. Solvent and concentration effects of the near-infrared N—H bands of primary aromatic amines. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 10, 1281—1286 (англ.).—Для четырех первичных ароматич. аминов (анилин, *м*-толуидин, *о*- и *м*-хлоранилины) исследовано влияние природы р-рителя ($CCl_4$, $CS_2$, $C_6H_6$, $CHCl_3$, ацетонитрил (I) и циклогексан (II)) и конц-ии (0,5—100%) на значения λ(макс.) и ε полос, отвечающих составным частотам и первому обертону симметричного N—Н-колебания (для последней полосы измерена также интегральная интенсивность (*A*)). Оптич. плотность измеряли по методу базисной линии (БЛ). Для обертонных полос БЛ проводили через точки ~1,420 и 1,585 μ, для составных частот БЛ проводили параллельно оси λ через точку 1,920 μ (в случае I через точку 1,933 μ). Значения *A* получали методом графич. интегрирования. Средняя ошибка: для значений λ ±0,0002 μ, ε ±1,2%, *A* ±2,0%. При качеств. анализе можно сравнивать лишь спектры, снятые в одном р-рителе; при этом различиями конц-ий <0,5 *моль/л* можно пренебречь. Колич. анализ лучше проводить при конц-ии ~0,1 *моль/л* и толщине слоя 10 *см*. В этих условиях для всех исследованных р-рителей, кроме II, выполняется закон Бера. В области составных частот при толщине слоя 10 *см* в качестве р-рителей пригодны только $CCl_4$, $CS_2$ и $CHCl_3$ (остальные р-рители сильно поглощают). При конц-иях до 1 *моль/л* наиболее подходят $C_6H_6$, $CHCl_3$ и I. Измерение *A* целесообразно, когда необходимо сравнивать спектры, снятые в разных р-рителях или при разных конц-иях.

В. Плахов

**6Д224. Титрование 1-нафтола азотистокислым натрием.** Matrka M. «Collect. Czechosl. Chem. Communs.», 1960, **25**, № 3, 964—965 (рез. нем.).—Разработан метод потенциометрич. титрования 1-нафтола (I) р-ром $NaNO_2$ в среде р-ра *м*-ксилолсульфоната Na (II). Р-ция нитрозирования идет количественно; наряду с 2-нитрозо-1-нафтолом образуется немного 4-нитрозо-1-нафтола. Около 1,5 *г* I растворяют в 50 *мл* 1 н. р-ра NaOH, доводят объем р-ра водой до 100 *мл*, к 10 *мл* р-ра прибавляют 50 *мл* 20%-ного водн. р-ра II и 15 *мл* HCl и титруют потенциометрически 0,1 н. р-ром $NaNO_2$. Ошибка метода ±0,4%.

И. Виха

**6Д225. Термические свойства некоторых тетрафенилборных солей аминов. 8-оксихинолин и его производные.** Wendlandt Wesley W., Tassel James H. van, Horton G. Robert. The thermal properties of some amine tetraphenylboron salts. 8-quinolinol and its derivatives. «Analyt. chim. acta», 1960, **23**, № 4, 332—

336 (англ.; рез. франц., нем.).—Методом дифференциального термич. анализа (ДТА) (РЖХим, 1960, № 13, 50759) и с помощью термовесов (РЖХим, 1957, № 19, 63831) изучено поведение при нагревании 8-оксихинолина (I), 2-метил-8-оксихинолина (II), 5,7-дихлор-(III), дибром-(IV) и дийод-(V)-8-оксихинолинов и соответствующих тетрафенилборатов. Для определения методом ДТА применяют 90—120 *мг* пробы в-ва при скорости нагрева 8° в 1 мин.; в-во для сравнения — прокаленная $Al_2O_3$. Для определения с помощью термовесов берут 90—100 *мг* пробы (скорость нагревания 6,6° в 1 мин.). Приведены кривые термич. устойчивости и кривые ДТА указанных соединений. На основании кривых термич. разложения сделан вывод, что указанные соли с соотношением тетрафенилбор — оксихинолин 1 : 1 не существуют. Тетрафенилбораты **I** и **II** начинают сублимироваться при значительно более низких т-рах, чем соли **III, IV** и **V**. Большая термич. устойчивость тетрафенилборатов **III, IV** и **V** позволяет использовать их для гравиметрич. определения соответствующих аминов. Б. Колоколов

6Д226. **Полярографическое изучение гетероциклических соединений. Сообщение V. Полярография фталазина.** Furlani Claudio, Bertola Silvio, Morpurgo Giorgio. Ricerche polarografiche su sostanze eterocicliche. Nota V. Polarografia della ftalazina. «Ann. chimica», 1960, **50**, № 6—7, 858—874 (итал.).—Для изучения полярографич. поведения фталазина (I) и 1-фенилфталазина (II) пользовались водн. р-ром хлоргидрата **I**, водно-этанольным р-ром **II** и боратными и фосфатными щел. буферными р-рами. Установлено, что в кислой среде **I** восстанавливается, образуя одну волну и превращаясь, вероятно, в *о*-аминометилбензиламин; р-ция протекает с участием 6 электронов. При pH > 10 указанная волна исчезает и появляется вторая волна с более отрицательным потенциалом восстановления, соответствующая двухэлектронному процессу. Высоты обеих волн пропорциональны конц-ии **I** и могут быть использованы для колич. определения **I**. **II** ведет себя аналогично. Измерены также УФ-спектры поглощения **I** и **II**. Сообщение III см. РЖХим, 1956, № 22, 71320. Т. Леви

6Д227. **Титриметрический метод микроопределения ацетата фенилртути при помощи диэтилдитиокарбамата меди.** Iritani Nobuhiko, Ozawa Keiko, Hoshida Haruhiko. «Якутаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1960, **80**, № 7, 1008—1009 (японск.; рез. англ.).—Ацетат фенилртути (~1 *мг*) титруют в подкисленном водн. р-ре (pH 2—2,5) $1,5 \cdot 10^{-4}$ *M* р-ром диэтилдитиокарбамата Cu в $CCl_4$ до появления слабой желто-коричневой окраски слоя $CCl_4$. Средняя ошибка определения менее —0,5%; стандартное отклонение 0,5%. И. Н.

6Д228. **Анализ разбавленных растворов триэтилалюминия.** Лиознова Р. З., Генусов М. Л. «Заводск. лаборатория», 1960, **26**, № 8, 945—947.—Для определения конц-ии триэтилалюминия (I) в его разб. р-ре в бензине (II) предложен метод, основанный на разложении **I** водой и определении объема выделившегося $C_2H_6$. Найдена поправка на растворимость $C_2H_6$ в **II** — 5,8 *мл* $C_2H_6$ в 1 *мл* **II** или 7,9 *мл* $C_2H_6$ в 1 *г* **II**. Сосуд Петри с навеской р-ра **I** в **II**, соединенный с ловушками, содержащими по 20—30 *мл* воды, погружают в холодную воду, медленно вливают через воронку воду и собирают выделившийся $C_2H_6$ в газовую бюретку над конц. р-ром NaCl. Измеряют объем выделившегося $C_2H_6$, приводят его к нормальным условиям и вычисляют содержание $C_2H_5$-групп, учитывая приведенные выше поправки. И. Виха

6Д229. **Хроматография органических соединений. V. Определение фенилхлорсиланов методом газо-жидкостной хроматографии.** Franc J., Wurst M. Chromatographie organischer Verbindungen. V. Bestimmung der Phenylchlorsilane mittels der Gaschromatographie «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 3, 701—705 (нем.; рез. русск.).—Разработан новый метод анализа технич. смеси, образующейся при производстве фенилхлорсиланов и содержащей бензол, хлорбензол, фенилдихлорсилан, дифенил и дифенилдихлорсилан. Использована методика разделения высококипящих соединений (РЖХим, 1961, 3Д195). Смесь разделяют при 240° в колонке, заполненной хромосорбом, смешанным с силиконэластомером (20% по весу) с помощью газа-проявителя $N_2$. Для детектирования разделенных компонентов их сжигают в кварцевой трубке, присоединенной к колонке, нагретой до 480—620° и содержащей CuO для окисления органич. в-ва, Ag на пемзе для улавливания хлора и Fe-стружку для превращения $H_2O$ в $H_2$. $CO_2$ абсорбируют, а $H_2$ определяют при 20° при помощи катарометра. Площади пиков для $H_2$ пропорциональны числу H-атомов в молекуле соединения. Содержание отдельных компонентов определяют при помощи эмпирич. ур-ния. Описанный метод удобен для анализа других смесей органич. соединений, детектирование которых затруднительно. Приведены значения объемов удерживания для фенилхлорсиланов и других хлорпроизводных. Стандартное отклонение результатов ±5%. B. Kostka

6Д230. **Парофазная хроматография металлорганических соединений. Алкилпроизводные металлов подгруппы «B» IV группы.** Abel E. W., Nickless G., Pollard F. H. Vapour-phase chromatography of organometallic compounds: alkyl derivatives of the group IVB metals, «Proc. Chem. Soc.», 1960, Aug., 288 (англ.).—Методом газо-жидкостной хроматографии при 80° на колонке длиной 244 *см*, заполненной Апиезоном L (20%) на Силоцеле C22 (36—60 меш), при скорости потока газа-проявителя $N_2$ 50 *мл/мин* полностью разделены $(CH_3)_4Si$, $(CH_3)_4Ge$, $(CH_3)_4Sn$ и $(CH_3)_4Pb$. Кривые зависимости времени удерживания этих в-в от мол. веса или от т-ры кипения прямолинейны. При определении этих соединений катарометр отличается очень высокой чувствительностью. Б. Колоколов

6Д231. **Разделение кислых эфиров фосфорной кислоты методом ионного вытеснения. I. Разделение моно- и дибутилфосфатов.** Cesarano C., Lepscky C. Separation of acidic esters of phosphoric acid by ion exclusion. I. The separation of mono- and dibutylphosphate. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, **14**, № 3-4, 276—282 (англ.).—Методом ионного вытеснения на колонках длиной 180 *см* и диам. 1,15 *см*, заполненных кислотной формой ионита Дауэкс 50 × 8 (I) с величиной частиц 50—100 меш, разделена смесь моно-*н*-бутилфосфата (II) и ди-*н*-бутилфосфата (III) и проведено отделение их от $H_3PO_4$ и *симм*-ди-*н*-бутилпирофосфата (IV). При применении воды в качестве элюента первыми вымываются $H_3PO_4$ и **IV**, затем **II** и последним **III**. На 100 *мл* **I** можно разделить 5 *г* смеси с выходом 85% и чистотой выделенных фракций 99%. На основании полученных результатов вычислены число и высота теоретич. тарелок, коэф. распределения и факторы разделения для применявшейся при разделении колонки. Установлено, что **III** адсорбируется на **I** сильнее, чем **II**, и приведены доказательства образования комплексной связи между сульфогруппой **I** и двумя молекулами **III**. Б. Колоколов

6Д232. **Количественное определение углеводов методом распределительной хроматографии на бумаге.** Misra S. B., Mohan Rao V. K. Quantitative estimation of carbohydrates by paper partition chromatography. «J. Scient. and Industr. Res», 1960, **BC19**, № 7, C173—C176 (англ.).—Стандартизован метод определения углеводов (УВ) с помощью распределительной хроматографии на бумаге. 10—100 γ D-глюкозы, D-галактозы, D-арабинозы, L-рамнозы и D-глюкуроновой к-ты в 0,02 *мл* р-ра хроматографируют на бумаге Ватман № 1 с помощью одной из следующих систем р-рителей: *н*-$C_4H_9OH$—$CH_3COOH$—$H_2O$ (4 : 1 : 1); фенол, на-

сыщенный водой; н-$C_4H_9OH$—$C_5H_5N$—$C_6H_6$—$H_2O$ (5 : 3 : :1 : 3). Хроматограмму обрызгивают с обеих сторон р-ром бифталата анилина (Patridge S. M. «Nature», 1949, **164**, 443), нагревают 15 мин. при 105°, вырезают участки, соответствующие отдельным УВ, элюируют УВ с бумаги и измеряют оптич. плотность элюатов при 420 *мμ*. Показано, что наиболее подходящими р-рителями для элюирования пятен являются 50—80%-ные р-ры $CH_3COOH$, $CH_3COCH_3$, $C_2H_5OH$ и $CH_3OH$ и что для полного элюирования требуется 30 мин. Ошибка определения ⩽ ±6%. Э. Усова

6Д233. **Хроматографическое фракционирование полисахаридов почвы на анионообменной целлюлозе. Сообщение 14. Об ионообменниках.** Müller Max, Mehta N. C., Deuel H. Chromatographische Fraktionierung von Bodenpolysacchariden an Cellulose — Anionenaustauschern. 14. Mitt. über Ionenaustauscher. (19). «Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde», 1960, **90**, № 1-2, 139—145 (нем.).—Водн. р-р (2%-ный) суммы полисахаридов (СПС), выделенных из образцов почвы, подвергают диализу против воды в течение 8 дней; 8,1% СПС остается недиализованной. Содержание сахаров и уроновых к-т в диализованной части значительно меньше, чем в недиализованной. Недиализованную часть СПС очищают от белков по способу Севага (Sevag M. G. «Biochem. Z.», 1934, **273**, 419), 1%-ный водн. р-р СПС обрабатывают катионитом Дауэкс-50-W-X 12, фильтрат упаривают досуха и остаток подвергают гидролизу 0,5 н. р-ром $HNO_3$ в течение 4 час. при 100°. При хроматографировании гидролизата на бумаге Ватман № 4 с помощью системы р-рителей (СР) $CH_3COOC_2H_5$—$C_5H_5N$—$H_2O$ (8 : 2 : 1) (А) открываются глюкоза, галактоза, манноза, ксилоза и рамноза (пятна арабинозы и рибозы неотчетливы). Препарат, кроме того, содержит гексозамин и белки. После гидролиза конц. р-ром HJ (РЖХимБх, 1957, № 22, 24983) и двумерного хроматографирования гидролизата на бумаге Ватман 3ММ в СР $C_4H_9OH$—$CH_3COC_2H_5$—$NH_4OH$—$H_2O$ (5 : 3 : 1 : 4) и $C_4H_9OH$—$CH_3COOH$—$H_2O$ (5 : 1 : 4) открываются аминокислоты: глицин, аланин, валин, тирозин, цистин, лизин, аспарагиновая и глутаминовая к-ты. Очищенную СПС фракционируют на диэтиламиноэтилцеллюлозе. 200 *мг* СПС растворяют в 10 *мл* 0,01 н. р-ра $KH_2PO_4$ и $Na_2HPO_4$ (pH 5,8), переносят на колонку с 33 *г* целлюлозы и последовательно элюируют 0,01 н. р-ром $KH_2PO_4$ и $Na_2HPO_4$ (pH 5,8), 0,1 н. р-ром $KH_2PO_4$ и $Na_2HPO_4$ (pH 5,8) и 0,1 н. р-ром NaOH и 0,5 н. р-ром NaOH (градиентное элюирование). Фракции подвергают диализу, гидролизуют 0,5 н. р-ром $HNO_3$ и хроматографируют на бумаге Ватман № 4 в системе р-рителей А; пятна открывают с помощью анилина, дифениламина и $H_3PO_4$. Выделено 5 фракций, отличающихся содержанием уроновых к-т. Сообщение 13 см. РЖХим, 1960, № 16, 65198. Э. Усова

6Д234. **Хроматографическое фракционирование высокомолекулярных полистиролов.** Schneider N. S., Loconti J. D., Holmes [illegible] Chromatographic fractionation of high molecular weight polystyrenes. «J. Appl. Polymer Sci.», 1960, **3**, № 8, 251 (англ.; рез. франц., нем.).—Исследовано влияние конц-ии высокомолекулярных полистиролов (ПС) в элюате на их фракционирование хроматографич. методом, описанным ранее (РЖХим, 1960, № 8, 33485; № 10, 41355). Установлено, что объем элюента, необходимый для успешного фракционирования, зависит от распределения ПС в смеси по мол. весам, а также от среднего мол. веса исследуемой пробы. Разделение ПС с близкими мол. весами требует увеличения объема элюента. Б. Колоколов

6Д235. **Определение альдегидных групп в целлюлозе методом окисления перманганатом калия.** Усманов Х. У., Перлина Р. В. «Узб. химия ж., Узб. хим. ж.», 1960, № 3, 20—28.—На основании изучения кинетики р-ции окисления целлюлозы (Ц) р-ром $KMnO_4$, а также действия $KMnO_4$ на образцы Ц, предварительно обработанные NaClO, высказано предположение о наличии внутри макромолекул Ц некоторого кол-ва альдегидных групп (АГ). Приведена методика определения числа АГ, основанная на р-ции окисления перманганатом. К смеси 0,5 *г* Ц и 50 *мл* охлажденной до 0° 0,25 н. $H_2SO_4$ прибавляют 5 *мл* 0,05 н. р-ра $KMnO_4$, смесь выдерживают на холоду 30 мин., прибавляют 4 *мл* 0,05 н. р-ра соли Мора и избыток ее титруют 0,05 н. р-ром $KMnO_4$. Найдено различное кол-во АГ у разных сортов Ц, изменение их числа с возрастом Ц, а также до и после гидролиза Ц. И. Виха

6Д236. **Исследование методов анализа поверхностноактивных веществ. IX. Объемное полумикроопределение анионоактивных веществ методом обратного титрования в присутствии метиленового голубого.** Izawa Yasuji, Kimura Wasaburo. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, **9**, № 3, 124—128 (японск.).—Для точного, быстрого и простого полумикроопределения анионактивных в-в (ААВ) предложена модификация ранее описанного метода (Epton S. R. «Trans. Faraday Soc.», 1948, **А44**, 226). К 5 *мл* 0,004 *М* р-ра катионактивного в-ва (КАВ) (напр., р-ра 0,7 *г* хлорида лаурилпиридиния, трижды перекристаллизованного из ацетона, в 500 *мл* воды), помещенного в склянку с притертой пробкой, прибавляют 5 *мл* ~0,002 *М* р-ра анализируемого ААВ. Смесь встряхивают в течение 1 мин., прибавляют 10 *мл* $CHCl_3$ (предварительно $CHCl_3$ промывают 2 раза 1%-ным р-ром $Na_2CO_3$, затем водой и перегоняют при 61—62°), 1 *мл* 0,02%-ного р-ра метиленового голубого, содержащего 1,2% $H_2SO_4$ и 5% $Na_2SO_4$, и избыток КАВ титруют стандартным р-ром ААВ. (3 *г* лаурилбензолсульфоната Na, содержащего 42% основного в-ва, растворяют в 500 *мл* воды; полученный р-р стандартизуют по 0,002 *М* р-ру Na-соли лаурилсульфокислоты (I), содержащему 0,1442 *г* I в 250 *мл* водн. р-ра) до перехода окраски слоя $CHCl_3$ из розовой в синюю. Одновременно проводят контрольный опыт. Часть VII см. РЖХим, 1961, 1Д210. А. Петренко

---

**См. также раздел** *Общие вопросы. Методы биохимических исследований* (выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Элементарный анализ 6Е78, 6Е79. Определение: углеводородов 6М267, 6М270, 6М365; галоидопроизводных 6Л299; спиртов 6Н289; альдегидов 6Л114; фенолов 6И258, 6Л21; органических кислот 6Н124; 6Н430—6Н432; элементоорганических соединений 6Л104; боранов 6И76; таннидов 6П695; углеводов 6Н386, 6Н387, 6Н389; целлюлозы 6П466, 6П469; $H_2O$ 6И314; ферроцианидов 6К173. Анализ: лекарственных в-в 6Л249, 6Л264, 6Л299, 6Л300, 6Л302, 6Л304—6Л316; пищевых продуктов 6Н11—6Н14, 6Н30, 6Н77, 6Н124, 6Н187, 6Н197, 6Н247, 6Н248, 6Н289, 6Н290, 6Н325—6Н327, 6Н336, 6Н344, 6Н346; нефтепродуктов 6Е77, 6М211, 6М215, 6М266, 6М267, 6М269, 6М317, 6Н205, 6Н300; лесохим. продуктов 6М14, 6М19, 6М28, 6М141; пестицидов 6Л470—6Л475; твердых горючих ископаемых 6М39, 6М83, 6М101, 6М103, 6М139, 6М146; полимеров 6Л5, 6П337, 6П338; жиров, масел, мыл 6Н423, 6Н426, 6Н429, 6Н430, 6Н432, 6Н439, 6Н450, 6Н453; душистых в-в 6Н495, 6Н496, 6Н500; красителей 6Л125, 6Л228, 6Л229, 6Н205; взрывчатых в-в 6Л576

## Е. ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

6E1. **Описание установки для изучения ядерного магнитного резонанса в твердых телах.** Capart J. J., Loosen P., Van Meerssche M. Description d'un appareil pour l'étude de la résonance magnétique nucléaire dans les solides. «Bull. Soc. chim. belg.», 1960, 69, № 5-6, 292—302 (франц.).—Спектроскопы для ядерного магнитного резонанса бывают двух типов. В одних приемная и передающая радио-частотную энергию катушки располагаются вблизи поглощающего образца раздельно, перпендикулярно друг к другу; благодаря этому во второй катушке ЭДС индуцируется только прецессирующим магнитным моментом образца, а не первой (передающей) катушкой. В спектроскопах второго типа передающая и приемная катушки входят в состав плеч высокочастотного моста; наличие резонансного поглощения образца устанавливается по разбалансировке моста. Авторы описали сконструированный ими спектрометр второго типа. Электромагнит питался от аккумуляторов и давал поле ~5000 *э* с неоднородностью ~0,5 *э*; такая неоднородность позволяет вести наблюдение резонанса в твердых телах (где линии имеют ширину 5—10 *э*). Дана блок-схема установки и схемы ее электронной части: генератора, усилителя, приемника (моста) и др. Показана линия $F^{19}$ в $Na_2SiF_6$, полученная на описанной установке. К. Валиев

6E2. **Описание установки для квадрупольного резонанса.** Dereppe J. M., Van Meerssche M. Description d'un appareil de résonance quadripolaire. «Bull. Soc. chim. belg.», 1960, 69, № 3-4, 194—203 (франц.).—Описаны 2 установки для наблюдения квадрупольного резонанса на частотах 20—50 *Мгц*; первая служит для быстрого поиска резонансной линии, но искажает форму линии; вторая предназначена для надежного исследования формы резонансной линии. К. Валиев

6E3. **Новый спектрограф с плоской решеткой.** Kröplin Peter. Nouveau spectrographe à réseau plan. «Chim. analyt.», 1960, 42, № 9, 448—453 (франц.).—См. РЖХим, 1960, № 1, 930; 1961, 5E4.

6E4. **Автоматический спектрограф на базе монохроматора УМ-2.** Кийс В. И., Нымм У. Х., Паэ А. Я., Рэбен В. А. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 4, 145—146.—На базе монохроматора УМ-2 и электронного потенциометра ПСР-1 создан чувствительный фотоэлектрич. спектрометр для регистрации спектров излучения в области 400—1000 *мμ*. Отличительной чертой прибора является приспособление для автоматич. компенсации неравномерности спектральной чувствительности ФЭУ. На выход ФЭУ включается в качестве нагрузочного сопротивления фотосопротивление ФСК-М1, которое подсвечивается от дополнительной лампы по заданной программе. Изменение сопротивления ФСК регулирует усиление ФЭУ. Л. Грибов

6E5. **О градуировке незаписывающих спектрофотометров по длинам волн и фотометрическим шкалам.** Menzies A. C. Report on calibration of wavelength and photometric scales of non-recording spectrophotometers. «Pure and Appl. Chem.», 1960, 1, № 1, 147—162 (англ.).—Обзор. Библ. 28 назв. Л. Грибов

6E6. **Наблюдения на пламенном спектрофотометре.** Cheyne G. A. Observations on the flame spectrophotometer. «J. Med. Lab. Technol.», 1960, 17, № 3, 149—155 (англ.).—Описание конструкции и особенностей эксплуатации пламенного спектрофотометра Уникум SP900. Л. Грибов

6E7. **Использование различных капиллярных материалов в лаймановском разряде.** Warsop P. A. The use of various capillary materials in the Lyman discharge. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 5, 575—581 (англ.).—Исследованы спектральные свойства лаймановского разряда в капиллярных трубках из пирекса, силикатных и Na-, Al-,Zr-, B-стекол, а также из тефлона. Отмечено, что эффективные условия получения непрерывного спектра зависят от т-ры плавления материала, электрич. сопротивления и наличия примесей. Л. Грибов

6E8. **Инфракрасная спектрофотометрия. Полумикроматрица для приготовления продолговатых таблеток из KBr.** Möhl Fredrik. Infrared spectrophotometry: a semi-micro die for oblong KBr-pellets. «Acta chem. scand», 1960, 14, № 6, 1221—1222 (англ.).—Описана конструкция пуансона и матрицы для получения продолговатых таблеток размером 2,5 × 0,3 *мм* из KBr. Внутри разрезанного по вертикали цилиндра вырезана полость, в которой перемещается толкатель и пуансон, входящий при сдавливании в форму с образцом. Приведены образцы спектрограмм. Л. Грибов

6E9. **К использованию метода просыпки — воздушного дутья при полуколичественном спектральном анализе.** Конторович А. Э., Антаков Р. М. «Тр. Сибирск. н.-и. ин-та геол., геофиз. и минеральн. сырья», 1960, вып. 10, 60—62.—Описано приспособление для равномерной подачи порошков в зону разряда независимо от их сыпучести. Проба весом 300—500 *мг* из опрокидывающейся мерочки равномерно ссыпается в вибрирующую воронку и через нее поступает в зону разряда. Вибрация создается электромагнитом. Электрич. схема предусматривает возможность одновременного и независимого включения дуги и просыпки. Метод упрощает технику анализа при сохранении обычной чувствительности. Л. Грибов

6E10. **Уменьшение флуктуаций токов в спектрофотометре Фарранда.** Mahler Delmar J., Humoller Fred L. Reduction of current fluctuations in the Farrand spectrofluorometer. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 10, 1374 (англ.)

6E11. **Фотоэлектрический метод измерения спектра источников света с быстро меняющейся интенсивностью.** Seliger H. H. A photoelectric method for the measurement of spectra of light sources of rapidly varying intensities. «Analyt. Biochem.», 1960, 1, № 1, 60—65 (англ.).—Для измерения спектров биолюминесценции и хемилюминесценции во время р-ций предложен метод, основанный на сравнении токов двух фотоумножителей: на первый попадает свет от выходной щели спектрометра, а на второй — неразложенный свет от источника. Таким образом удается скомпенсировать изменения яркости самого источника света. Приведены результаты измерений хемилюминесценции $H_2O_2$ в присутствии NaOCl. Л. Грибов

6E12. **Источники нестабильностей в никелевой дуге, стабилизированной с помощью воздушного потока.** Sinclair D. A., Beale H. J., Sharkey E. S. Sources of variation in the nickel airstream-stabilized arc. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 6, 709—714 (англ.).—Для стабилизированной Ni-дуги исследовано влияние используемого участка дуги, силы тока, скорости воздушного потока, геометрич. расположения и толщины электродов, примесей в Ni-электродах и атмосферных условий на интенсивность десяти линий Ni, используемых в качестве стандартных. Установлено, что наибольшее влияние оказывают расположение используемого участка дуги, сила тока дуги и толщина электродов. Первые 2 фактора являются относительно трудно контролируемыми в практич. работе и лимитируют повышение стабильности дуги, так как смеще-

ние используемого участка на 0,2 *мм* и изменение тока на 0,05 *а* приводят к изменению интенсивности линий на 3%. Ю. Коровин

6Е13. **Светосильные источники света для вакуумной ультрафиолетовой области. II.** Schlag E. W., Comes F. J. Intense light sources for the vacuum ultraviolet. II. «J. Opt. Soc. America», 1960, **50**, № 9, 866—867 (англ.).—Проведена модификация описанного ранее (предыдущее сообщение, РЖХим, 1960, № 6, 22170) источника света для шумановской области. Источник состоит из двух кварцевых трубок, разделенных окном из LiF. Одна трубка заполнена Xe или Kr, возбуждаемым полем высокой частоты (2450 *Мгц*). Вторая представляет собой ионизационную камеру, наполненную NO, и служит для непрерывного контроля квантового выхода излучения. Мощность излучения составляет $\sim 10^{16}$ квант/сек. Л. Грибов

6Е14. **Теория точности фотометрического секторного логарифмического клина-ослабителя.** Green Milton. Theory of the accuracy of wedge density matching of logarithmically sectored spectra. «Appl. Spectroscopy», 1960, **14**, № 4, 91—94 (англ.).—Элементарная теория вращающегося перед входной щелью фотометрич. секторного логарифмич. клина, служащего для получения логарифмич. изменения экспозиции по высоте щели. Показано, что точность измерения интенсивностей аналитич. пар мало зависит от γ-фотопластинки и не зависит от параметров спектра и клина. Л. Г.

6Е15. **Радиометрический прибор для измерения лучистых потоков.** Адрианов В. Н. В сб. «Конвективн. и лучистый теплообмен». М., АН СССР, 1960, 145—149.—Прибор для измерения лучистых потоков представляет собой замкнутую полость, внутренняя полированная поверхность которой имеет форму эллипсоида (Э). В одном из фокусов Э помещен сферич. термоприемник (ТП), напр. спай термопары, термистор и т. п., а в другой фокальной плоскости — плоская диафрагма (Д) с отверстием по оси Э. Э заключен в водяную рубашку. Через полость Э продувается очищенный охлажденный воздух, препятствующий попаданию в нее посторонних частиц, пыли и т. д. Все лучи, проходящие через Д внутрь Э, фокусируются на ТП, являющийся датчиком измерительного устройства. Погрешность измерений не превышает нескольких процентов. Э. Финкель

6Е16. **Оптические системы с повышенной разрешающей способностью.** Карташев А. И. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 3, 394—398.—Описаны два новых способа получения оптич. изображения, основанных на освещении объекта с помощью интерференционной или дисперсионной систем, придающих каждому элементу объекта особое значение λ или фазы. При некоторых условиях удается достичь более высокой разрешающей способности, чем при обычных условиях оптич. изображения. Л. Грибов

6Е17. **Упрощенный флуорометр с фотоумножителем ФЭУ-19.** Щербов Д. П., Пономаренко А. И. «Заводск. лаборатория», 1960, **26**, № 9, 1143—1145.—Сконструирован упрощенный флуорометр для объективного измерения суммарной интенсивности флуоресценции жидкостей. Конструкция держателя образца позволяет исследовать свечение разных слоев жидкости в пробирке, что особенно важно при экстракционных исследованиях. Воспроизводимость результатов составляет 5—10%, средняя относительная погрешность ~5%. Л. Грибов

6Е18. **Жидкостный рефрактограф EF.** Höger J. Kapalinový refraktograf EF. «Jemná mech. a opt.», 1960, **5**, № 7, 210—215 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Приводится описание жидкостного рефрактографа EF произ-ва Меопта (Братислава), предназначенного для регистрации коэф. преломления р-ров в зависимости от конц-ии. Описываются конструкции обычных и двойных кювет, устройство для их заполнения, конструкции наборов для диффузионных измерений и электрофореза. Фотографирование можно производить без применения щелей и цилиндрич. объектива. Рефрактограф пригоден также для исследования оптич. однородности твердых тел. Я. Сатуновский

6Е19. **Возможности применения высокотемпературного микроскопа. Часть I. Общие исследования.** Gugel E., Czedik-Eysenberg F. Aussagen und Anwendungsmöglichkeiten des Erhitzungsmikroskopes. Teil I. Allgemeine Untersuchungen. «Berg- und Hüttenmänn. Monatsh.», 1960, **105**, № 7, 165—175 (нем.)—Исследованы возможности применения высокотемпературного микроскопа Leitz для изучения процессов окалинообразования и плавления на основе наблюдения видимых изменений пробы. Образцы помещаются внутрь трубки-печи на предметной Pt-пластинке, напаянной на керамику, и освещаются лампой накаливания или дуговой лампой. Максим. скорость нагревания 20° в мин. Трубка с кварцевыми окошками находится на оптич. оси горизонтально расположенного микроскопа, приспособленного для визуального и фотографич. наблюдения. Подробно описано изучение процесса плавления различных в-в и их смесей (шлаки, огнеупоры, их смеси, смеси солей, зол и др.), определение т-ры плавления у которых весьма затруднительно. Авторы различают 3 точки в процессе плавления — точку размягчения, точку полусферы и точку текучести — и приводят соответствующие фотографии для названных выше систем. Исследовано также влияние ряда факторов (т-ра плавления компонентов, рекристаллизация, газовыделение, вязкость, поверхностное натяжение, величина зерен пробы, скорость нагревания, состав окружающей атмосферы) на ход процесса плавления. Г. Шейнина

6Е20. **Автоматическая монокристальная диффрактометрия. I. Кинематика.** Ladell J., Lowitzsch K. Automatic single crystal diffractometry. I. The kinematic problem. «Acta crystallogr.», 1960, **13**, № 3, 205—215 (англ.).—Анализируются кинематич. схемы автоматич. монокристальных диффрактометров, в которых счетчик и кристалл связаны соответственно с механич. моделями радиуса круга отражения и прямой обратной решетки. Движение кристалла и счетчика связано таким образом, что в отражающем положении оказываются лишь точки, лежащие на прямой обратной решетки. Описывается автоматич. диффрактометр, в котором контакты, расположенные на модели узловой прямой в точках, соответствующих узлам, позволяют проводить измерения интенсивности лишь в узлах обратной решетки. Переход от одной прямой к другой в пределах плоскости обратной решетки производится автоматически. Движение счетчика между узлами происходит со скоростью 20° в 1 мин. Интегральная интенсивность измеряется при скорости вращения кристалла 0,5° в 1 мин. в неподвижном счетчике. Около каждого пика промеряется фон. Результаты измерения интегральной интенсивности и фона одновременно печатаются и наносятся на перфоленту для дальнейшей обработки в вычислительных машинах. Д. Хейкер

6Е21. **Анализ точности показаний двухкристального спектрометра.** Шмидт В. В. «Тр. Ин-та металлургии. АН СССР», 1960, вып. 6, 109—116.—Произведен анализ точности показаний двухкристального рентгеновского спектрометра в зависимости от точности его юстировки. Рассмотрены 2 случая: ось вращения второго кристалла не лежит в его отражающей плоскости а образует с ней некоторый угол; ось вращения второго кристалла не параллельна отражающей плоскости первого кристалла. Результаты расчетов применены к анализу работы установки УРС-50И. А. Бабад-Захряпин

6Е22. **Автоматическая дифракционная камера для рентгеновской установки микромет.** Kozler Milan.

Automatická difrakčná komôrka k mikroröntgenu mikrometa. «Chem. zvesti», 1960, **14**, № 8, 626—630 (словацк.; рез. русск., нем.).—Разработана конструкция рентгеновской камеры для изучения искусств. высокомол. в-в. Камера позволяет производить одновременное изучение 8 образцов при постоянных условиях съемки, что достигается ежеминутной автоматич. сменой облучаемого образца и участка пленки. Приведена схема, используемая для автоматич. поворота диска с отверстиями, на которых укреплены образцы, и плоской кассеты с фотопленкой. А. Бабад-Захряпин

6Е23. **К вопросу методики измерения вязкости.** Peter S. Zur Methodik der Viscositätsmessung. «Chem.-Ingr.-Techn.», 1960, **32**, № 7, 437—447 (нем.; рез. англ., франц.).—Библ. 69 назв. А. Кислинский

6Е24. **Вискозиметр для измерения пены.** French R. J. Foam viscometer. «J. Scient. Instrum.», 1960, **37**, № 8, 307—308 (англ.).—Кратко описан торзионный прибор для быстрого измерения критич. напряжения сдвига пены. Прибор в основном состоит из длинной торзионной проволоки, имеющей на нижнем конце лопасть, которая погружается в неподвижный сосуд с исследуемой жидкостью. Верхний конец проволоки через коробку передач соединен с осью мотора, укрепленного на колонке с амортизирующей пружиной. Проволока проходит внутри металлич. трубки, имеющей на нижнем конце круглую шкалу, указывающую угол закручивания торзионной системы. А. К.

6Е25. **Микровискозиметр.** Скляренко С. И., Смирнов И. В., Беляева Л. Б., Малышева Е. А. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 4, 921—924 (рез. англ.).—Описывается капиллярный прибор для определения динамич. вязкости весьма малых (до 0,1 *мл*) кол-в маловязких и летучих жидкостей. Вискозиметр представляет собой U-образную стеклянную трубку с двумя шариками, верхним и нижним, и спиральным капилляром, находящимся под верхним шариком. Метки нанесены на концах трубки у верхнего шарика, а также на витках капилляра. Для наполнения прибора жидкостью на концах трубки вискозиметра имеются 2 полых шара, соединенных с прибором кранами. Для уравновешивания давления в приборе оба его колена также соединены между собой краном. Прибор требует предварительной калибровки. Если кол-во измеряемой жидкости достаточно для заполнения верхнего шарика, то прибор применяется как вискозиметр Оствальда. В противном случае отсчеты делаются по меткам на витках капилляра, а вязкость η вычисляется по ф-ле: $\eta = t(Ad - B\sigma)$, где $t$ — время протекания между 2 метками, $d$ — плотность, $\sigma$ — поверхностное натяжение, $A$, $B$ — константы. Приводятся результаты определения η для 3 жидкостей. А. Кислинский

6Е26. **Полумикровискозиметр для разбавленных растворов.** Lorant Michael. Semi-micro dilution viscometer. «Chem. Rundschau», 1960, **13**, № 17, 435 (англ.).—Описано устройство капиллярного вискозиметра для небольших (~1 *мл*) кол-в жидкости. Концния исследуемого р-ра может быть изменена без предварительного опорожнения прибора. Трижды изогнутый капилляр соединен с резервуаром для исследования жидкости. С помощью 2 шаровых шлифов капилляр сочленяется с распределительным устройством, содержащим резервуар с р-рителем, резиновую грушу для продувания воздуха и 2 трехходовых крана. Поворотом одного из кранов жидкость прогоняется в соответствующее колено прибора и затем протекает сквозь капилляр под действием силы тяжести. Испарение р-ра предотвращено тем, что полость прибора заполняется воздухом, насыщенным парами р-рителя. Прибор пригоден для определения мол. веса полимеров. А. Кислинский

6Е27. **Измерения диэлектрической проницаемости в химической лаборатории.** Oehme F. DK-Messungen im chemischen Laboratorium. «Chem. Labor und Betrieb», 1960, **11**, № 9, 372—376 (нем.).—Кратко изложены теоретич. и методич. основы техники измерения диэлектрич. проницаемости ε органич. и неорганич. в-в. Приведены схемы, иллюстрирующие устройство прибора для измерения ε. На многочисленных примерах показаны возможности применения измерений ε для аналитич. и структурных исследований жидких, твердых и порошкообразных тел. Л. Бобров

6Е28. **Методы определения погрешностей при измерении ареометрами плотности сжиженных газов.** Schoeneck Hans, Wanninger Wolfgang. Verfahren zur Bestimmung der Fehler von Druckaräometern. «Z. Instrumentenkunde», 1960, **68**, № 6, 125—129 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Описано устройство прибора для измерения плотности сжиженных газов (бутана, пропана, их смесей и т. п.). Исследуемая жидкость с погруженным в нее ареометром помещается в герметичный цилиндрич. сосуд, изготовляемый из прозрачной пластмассы и способный выдержать внутреннее давление до 10 *кГ/см²*. Сосуд термостатирован при 20 ± 0,02°. Давление внутри сосуда измеряется манометром с точностью до 0,02 *кГ/см²*. Разобраны 2 основных метода проверки точности ареометров описанного типа: путем сравнения с результатами измерения плотности пикнометрич. методом и путем гидростатич. взвешивания ареометра. Разработано оборудование для проведения контрольных измерений обоими методами. Приведены расчетные ф-лы для нахождения величин погрешностей. Предлагаемые методы, аппаратура и ф-лы опробованы на сжиженных газах с плотностями в диапазоне 0,5—0,6 *г/см³*. Дана краткая характеристика так называемым термоареометрам (ареометры с вмонтированным в них термометром). Л. Бобров

6Е29. **Гидростатическое взвешивание жидкостей в резервуарах сложной формы.** Степанов Л. П. «Измерит. техника», 1960, № 9, 12—13.—Разработан способ гидростатич. взвешивания жидкостей в резервуарах сложной формы, основанный на измерении гидростатич. силы (ГС), действующей на погруженное тело (ПТ) спец. формы, площади сечения которого горизонтальными плоскостями пропорциональны площадям сечения жидкости теми же плоскостями. Показано, что в этом случае вес жидкости в резервуаре пропорционален ГС, действующей на ПТ. Измерение ГС можно проводить различными методами, напр., подвесив ПТ к коромыслу весов. Измерение массы жидкости таким способом не требует определения ее объема и плотности, причем неоднородность продукта по высоте резервуара не искажает получаемых результатов. Способ особенно удобен для учета кол-ва нефтепродуктов в железнодорожных цистернах. Э. Финкель

6Е30. **Питание жидким азотом ловушки масс-спектрометра.** Seris G., Vernotte Ph. Alimentation en azote liquide du piège d'un spectrographe de masse. «Vide», 1960, **15**, № 86, 109—111 (франц., англ.).—Описано автоматич. устройство для пополнения убыли жидкого азота (ЖА) в ловушке масс-спектрометра. При снижении уровня ЖА в ловушке до определенной отметки в результате испарения в сосуде Дьюара, в котором хранится ЖА, при помощи небольшого компрессора создается избыточное давление, в результате чего ЖА начинает перетекать по соединительной трубке в ловушку. После наполнения ловушки компрессор останавливается, и открывается электромагнитный клапан, через который стравливается избыточное давление из сосуда Дьюара. Двигатель компрессора и клапан управляются системой реле. Чувствительными элементами схемы служат три термосопротивления; 2 из них находятся в ловушке (в верхней части и на половине высоты) и одно — в сосуде Дьюара с запасом ЖА у входа в соединительную трубку. В. Васильев

6Е31. **Компактный натекатель для водорода с использованием диффузии через палладий.** Noble Lowell A., Sain William H., Waits Robert K. Compact palladium diffusion leak for hydrogen. «Rev. Scient. Instrum.», 1960, **31**, № 7, 789—790 (англ.).—Натекатель представляет собой Pd-пробирку (диам. 6,3 и толщиной стенок 0,127 *мм*), введенную в вакуумную систему. Внутренняя полость натекателя сообщается с объемом, где хранится $H_2$. Нагревателем для Pd служит W-спираль, помещенная во внутренней полости натекателя. Нагреватель обеспечивает достаточный нагрев Pd для получения потока $H_2$ от 16 до 21 *атм см³/мин* в зависимости от мощности нагревателя. Указано, что материалом натекателя может служить и Ni. Натекатель может быть применен для очистки $O_2$, если пробирку изготовить из Ag.

А. Бабад-Захряпин

6Е32. **«Гелитест» — гелиевый течеискатель. Описание. Применения.** Chatel J., Moreau J. L'hélitestdétecteur de fuites à hélium. Description. Utilisations. «Rev. Soc. roy. belge ingrs et inductriels», 1960, № 7-8, 382—390 (франц.).—Подробно описан промышленный прибор «гелитест» — He-течеискатель для контроля вакуумных и иных герметич. систем. Прибор работает по принципу масс-спектрометра; минимально определяемая скорость истечения He из системы $\sim 2 \cdot 10^{-10}$ *атм см³/сек;* минимально определяемая конц-ия He в воздухе $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ %.

А. Шейнин

6Е33. **Спектрометр для определения ядер с позитронным и гамма излучением.** Ljunggren K. Spectrometer for the determination of positron and gamma-ray cascade-emitting nuclides. «Pure and Appl. Chem.», 1960, 1, № 1, 31—34 (англ.; рез. франц.).—Кратко описана блок-схема спектрометра, выполненного по схеме совпадений и предназначенного для определения элементов методом активационного анализа. Приведены предварительные данные по одновременному измерению $Co^{60}$ (γ-эмиттер) и $Cu^{64}$ (позитронный эмиттер), а также измерению указанных элементов в присутствии $Na^{24}$, $Fe^{59}$ и $Cs^{137}$. При измерениях сравнивались двух- и трехканальные системы с разрешением 100 и 28 *мμсек* соответственно. Приведены значения чувствительности при раздельном определении указанных элементов, а также их отношений — $Cu^{64}/Na^{24}$, $Cu^{64}/Cs^{137}$, $Co^{60}/Fe^{59}$ — с использованием двух- и трехканальных систем.

А. Бабад-Захряпин

6Е34. **Описание второй радиационной лаборатории и результаты дозиметрических измерений.** Tomoda Yoshitada, Hamashima Motome, Takehisa Masaaki. «Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo», 1960, **55**, № 7, 250—259, 27 (японск.; рез. англ.).—Описана планировка и устройство радиационной лаборатории с $Co^{60}$-источником на 2000 *кюри*. В камере облучения диам. 100 и длиной 200 *мм* достигнута доза 105 рентген/час. В рабочем помещении доза не превосходит 0,1 мрентген/час. При определении дозы использовались электрич., хим. и фотографич. дозиметры. Предполагаемая тематика лаборатории — изучение влияния радиации на органич. р-ции, такие, как полимеризация олефинов, хлорирование и т. п., а также на каталитич. р-ции.

Из резюме авторов

6Е35. **Сравнительные измерения высокоэнергетического тормозного излучения со стандартом интенсивности.** Pruitt J. S., Pohlit W. Vergleichsmessungen mit Intensitätsstandards für energiereiche Bremsstrahlung. «Z. Naturforsch.», 1960, **15b**, № 9, 617—619 (нем.).—Показана возможность измерения интенсивности тормозного излучения с абс. ошибкой 1% при помощи ионизационных камер, включенных по компенсационной схеме. Приведена конструкция этих камер и схема включения.

А. Лошманов

6Е36. **Нейтронный абсорбциометр для определения бора в потоках жидкости.** Pleasance Carroll L. A neutron absorptiometer for the on-stream analysis of boron. «Trend Engng Univ. Wash.», 1960, **12**, № 2, 2—3, 31—32 (англ.).—Созданный абсорбциометр предназначен для определения содержания $B^{10}$ в потоках $> 190$ *л/мин* р-ров 60%-ной $HNO_3$, 50%-ной NaOH, 38%-ной $NaNO_3$ или воды, которые используются в процессе регенерации ядерного горючего с большим содержанием $U^{235}$. В приборе использовано большое поперечное сечение захвата $B^{10}$ по отношению к тепловым нейтронам. Чувствительная ячейка — абсорбциометра представляет собой систему с цилиндрич. пропорциональным счетчиком тепловых нейтронов. Импульсы со счетчика после усиления поступают на самописец с круговой диаграммой и блок световой сигнализации. Измерительная ячейка включена в магистраль и снабжена гидравлич. затвором, что позволяет работать при давлениях выше атмосферного. Чувствительность абсорбциометра 10%, пределы измерения от 0 до 2 *г/л* $B^{10}$.

А. Лошманов

6Е37. **Автоматическое компенсирование мертвого времени в импульсном анализаторе.** Govell D. F., Sandomire M. M., Eichen M. S. Automatic compensation of dead timd in pulse analysis equipment. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 9, 1086—1090 (англ.).—Сконструирована приставка к импульсному анализатору, позволяющая автоматически вводит поправку на мертвое время, в основу которой положено то, что мертвое время установки зависит не только от скорости счета, но и от распределения импульсов по амплитудам. Прибор позволяет измерять до $1 \cdot 10^6$ импульс/ /мин. без дополнительных поправок на мертвое время.

Э. Чудинов

6Е38. **Фторопластовые изоляторы для ионизационных камер и счетчиков.** Дмитриев В. Н., Драпчинский Л. В., Романов Ю. Ф. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 4, 135.—Описана простая конструкция проходных изоляторов из фторопласта для ионизационных камер и счетчиков. При размерах $40 \times 10$ *мм* изоляторы выдерживают напряжение $> 10$ *кв*. Уплотнения выдерживают давление до 4 *атм*.

Л. Грибов

6Е39. **Измерение малых различий во втором вириальном коэффициенте для газов при температуре ниже 0° С.** Thomaes G., Van Steenwinkel R. Measurement of small differences in the second virial coefficient of gases at temperature below 0° C. «Rev. Scient. Instrum.», 1960, **31**, № 8, 825—827 (англ.).—Сконструирована аппаратура для измерения малых различий в значениях вириального коэф. у двух газов с близким составом (напр., газов с различным изотопным составом — $CH_4$, $CD_4$ или $^{13}CH_4$). Принцип измерений состоит в эксперим. определении разности увеличения объемов сравниваемых газов при одновременном и одинаковом измерении их давления. Газы помещаются в 2 камеры, в которых при помощи резервуаров с Hg может изменяться давление. Камеры помещаются в криостат, где поддерживается т-ра 90—300° K, а резервуары с Hg — в термостат. Измерение давлений в камерах производится дифференциальным манометром чувствительностью $3 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. Подробно описана конструкция криостата и дифманометра.

А. Бабад-Захряпин

6Е40. **Калориметр с устанавливающимся тепловым потоком и автоматический компенсатор.** Бакаев В. А. «Ж. физ. химии», 1960, **34**, № 8, 1875—1878 (рез. англ.).—Описан калориметр для непрерывного измерения и записи зависимости теплоемкости от т-ры в интервале от −150 до +100°, включающем фазовые переходы в исследуемой системе. Предложен способ расчета установившегося температурного поля в теле, нагреваемом с постоянной скоростью, без решения ур-ния теплопроводности. Показано, что в таком режиме тепловой поток через цилиндрич. слой теплоизолятора, окружающий исследуемый образец, установит-

ся автоматически так, что разность т-р на этом слое будет пропорциональна теплоемкости исследуемого образца независимо от его теплопроводности. Для непрерывной записи малой разности т-р предложен автоматич. компенсатор на основе гальванометра М 21/5, ЭПП-09, и фотореле с матовым стеклом. Чувствительность системы $2\cdot10^{-9}$ *в*, время установления 2—5 сек., сползание нуля $\leqslant 5\cdot10^{-8}$ *в/час*. В. Бакаев

**6Е41. Автоматический регистрирующий прибор для калориметра.** Kästner G. Automatisches Registriergerät für ein Kalorimeter. «Chemiker-Ztg», 1960, **84**, № 15, 497—499 (нем.).—Приводятся описание и принцип действия прибора, предназначенного для автоматич. проведения калориметрич. опыта по определению теплот горения твердых и жидких в-в в калориметрич. бомбе Бертло. Прибор состоит из устройства для автоматич. проведения калориметрич. опыта, термочувствительного элемента (Pt-термометра сопротивления) и измерительного устройства с самописцем. По точности в измерении т-ры прибор, по мнению автора, не уступает термометру Бекмана (ошибка отдельного измерения в самом неблагоприятном случае составляет $\pm2{,}5\cdot10^{-3}$ град. К его преимуществам автор относит наличие объективной записи т-ры в течение опыта и экономию времени. Э. Серегин

**6Е42. Исправление и дополнение к статье «Температурные весы, нормальный термометр системы единиц MKSA».** Bodea E. Die Temperaturwaage, ein MKSA-Normthermometer». Berichtigung und Nachtrag. «Acta phys. austriaca», 1960, **13**, № 1, 144—146 (нем.).—Исправлена ошибка в опубликованной ранее работе (РЖХим, 1959, № 24, 86382). В дополнение к предложенной в этой работе новой единице т-ры подробно рассмотрено значение *эв* как единицы энергии, которая может быть связана с 4 константами: элементарным зарядом, скоростью света в вакууме, магнитным квантом Дирака и частотой Комптона. Даны ур-ния пересчета единиц, связанных с *эв*, в единицы т-ры. Величина вероятнейшей энергии отдельной частицы, известная из теории реакторов, подтверждает правильность выведенных ур-ний. Б. Анваер

**6Е43. Дифференциальный электронный полярограф.** Горелкинский Ю. В., Гринман И. Г., Козлов Г. С. «Заводск. лаборатория», 1960, **26**, № 9, 1141—1143.—Описан простой 4-ламповый электронный полярограф, предназначенный для серийных анализов в заводских лабораториях. Необходимое для достижения достаточно высокой чувствительности (конц-ия $10^{-5}$ н.) разделение емкостного и фарадеевского тока достигается применением фазочувствительного моста. Допустимое сопротивление электролизера 1000 *ом*. Ток регистрируется стрелочным гальванометром, напряжение меняется ступенями (через 0,1 или 0,01 *в*) в интервале 0—2,6 *в*. Ю. Плесков

**6Е44. Прибор для электрохимического фторирования с применением пористого угольного анода.** Allen Donald R. Electrochemical fluorinator uses porous carbon anode. «Chem. Engng», 1960, **67**, № 19, 216 (англ.).—Ячейка содержит анод и катод, разделенные колоколом; электролитом служит расплавленный $KF\cdot2HF$, т-ра которого (100°) поддерживается горячей водой, пропускаемой в двойные стенки ячейки. Анод представляет собой цилиндр из пористого угля, навинченный на Ni-трубку. Газообразный реагент под давлением поступает сквозь поры электрода в электролит; продукты фторирования отводятся из анодного пространства через спец. трубку. Ячейка пригодна для непрерывного фторирования с весьма высоким выходом по току; с ее помощью можно получить $SF_6$ из $H_2S$, $SO_2F_2$ из $SO_2$, $NF_3$ из $NH_3$, $OF_2$ из $H_2O$, фторировать ацетон и другие органич. соединения. Ю. Плесков

**6Е45. Применение неподвижного ртутного электрода для микроаналитических определений.** Каргин Ю. М., Бердников Е. А. «Заводск. лаборатория», 1960, **26**, № 9, 1078—1079.—Метод разностной осциллографич. полярографии в сочетании с методом полярографии с предварительным электролизом («висящая капля») может быть использован для определения металлов (напр., Cd) при содержании их в р-ре 0,001 *γ/мл*. Определение проводится на неподвижных Pt-электродах, покрытых Hg электролитич. способом. Высота волны *h* окисления амальгамы Cd, полученной предварительным электролизом исследуемого р-ра, пропорциональна конц-ии $Cd^{2+}$ в р-ре (в пределах $10^{-6}$—$10^{-8}$ *г-ион/л*) и силе тока предварительного электролиза. С увеличением толщины слоя Hg на электроде *h* уменьшается; присутствие $Cu^{2+}$ в р-ре (в 200-кратном избытке) не влияет на *h*. Ю. Плесков

**6Е46. Стеклянный электрод в качестве индикаторного электрода при потенциометрических титрованиях в неводных растворах.** Frind H., Busch A. Die Glaselektrode als Indukatorelektrode bei potentiometrischen Titrationen in nichtwäßrigen Lösungen, «Chemiker-Ztg», 1960, **84**, № 17, 568 (нем.).—Популярная статья. В. Миркин

**6Е47. Хранение, эксплуатация и калибровка pH-метров.** Цуцуи Сэйдзи. «Кэйрё канри, J. Instrum. Control Assoc., Japan», 1960, **9**, № 5, 166—171 (японск.)

**6Е48. Индикаторная бумага «Рифан» для определения pH.** Кошелева Г. Н., Брусиловский П. И. «Заводск. лаборатория», 1960, **26**, № 9, 1163.—Бумага «Рифан» пригодна для определения pH в интервале 0,3—13,6 с точностью 0,15—0,2 ед. pH. Полоска бумаги снабжена цветной шкалой, которая облегчает определение pH. Солевая и белковая ошибки незначительны; при 70—80° ошибка составляет 0,5—0,6 ед. pH. Ю. Плесков

**6Е49. Исследование высокочастотного разряда с гидродинамическим сжатием.** Жеенбаев Ж. «Оптика и спектроскопия», 1960, **9**, № 3, 288—294.—Исследованы температурные характеристики высокочастотного разряда с гидродинамич. сжатием. Приведены результаты изучения т-ры в зависимости от различных факторов разряда, а также изменение интенсивности спектральных линий в зависимости от режима горения разряда. По линиям Fe и Cu измерены т-ры разряда, оказавшиеся равными $\sim6800°$ K. Резюме автора

**6Е50. Фотолиз нитрозилхлорида в солнечной печи.** Marcus Rudolph J., Wohlers Henry C. Photolysis of nitrosyl chloride in the solar furnace. «Solar Energy», 1960, **4**, № 2, 1—8 (англ.).—Для изучения р-ции фоторазложения NOCl использована солнечная печь с зеркалом диам. 60 *см* наружного серебрения. Р-р NOCl в $CCl_4$ охлаждается $H_2O$ с помощью змеевика. Реакционный сосуд соединен с манометром и газоотборной колбой. Исследования проводились в статич. условиях и в потоке жидкости. Л. Грибов

**6Е51. Адиабатический перегонный аппарат для точного изучения фазового равновесия.** Othmer Donald F., Gilmont Roger, Conti James J. An adiabatic equilibrium still. For more accurate vapor-liquid equilibrium data. «Industr. and Engng Chem.» 1960, **52**, № 7, 625—628 (англ.).—Создана установка для изучения фазового равновесия при адиабатич. перегонке жидких смесей. Предложены 3 типа перегонных аппаратов (ПА), взаимозаменяемых при монтаже установки и соответствующих трем различным механизмам дистилляции. С помощью дополнительных приспособлений установка может быть переоборудована применительно к исследованию частично смешивающихся жидкостей. Адиабатич. режим достигается теплоизоляцией ПА вакуумной оболочкой, электрокипятильником, погружаемым непосредственно в жидкость, а также (в случае частично смешивающихся жидкостей) тщательным перемешиванием конденсата 4-лопастной мешалкой (скорость вращения 4000 об/мин.).

Рециркуляция исследуемой жидкости в герметичной системе ПА происходит практически без потерь тепла и массы. Т-ра измеряется термометром. Контроль давления, поддерживаемого в системе ПА на уровне 760 ± 1 *мм* рт. ст., осуществляется спец. маностатом с чувствительными водяными и Hg-манометрами. Были исследованы гетерогенные азеотропные смеси: толуол — вода (водный слой снизу) и хлороформ — вода (водный слой сверху). Л. Бобров

6Е52. **Применение теневого метода определения оптической неоднородности к исследованию процессов переноса вещества через поверхность раздела фаз.** Линде Хартмут. «Коллоидн. ж.», 1960, 22, № 3, 323—333 (рез. англ.).—Предложена простая теневая проекционная установка с легкой и быстрой заменой деталей аппаратуры, позволяющая применять различные варианты теневого метода: метод полного гашения, метод отклоненного света, метод с решеткой и метод с наклонным растром. Рассмотрена применимость этих вариантов к исследованию процессов переноса в-ва как в случае ненарушенной диффузии без перехода через фазовую границу, так и при переносе в-ва через поверхность раздела двух жидких фаз. Исследовано влияние на скорость переноса в двухфазной системе поверхностноактивных в-в, самопроизвольной поверхностной конвекции и направления переноса. Г. Васильев

6Е53. **Определение равновесия пар — жидкость для бинарных смесей.** Heertjes P. M. Determination of vapour-liquid equilibria of binary mixtures. «Chem. and Process Engng», 1960, 41, № 9, 385—386 (англ.).—Принцип предлагаемого метода заключается в том, что насыщ. пар исследуемой смеси охлаждается в дефлегматоре, образующиеся жидкость и пар поддерживаются в адиабатич. и изобарич. условиях до тех пор, пока не установится равновесие, затем измеряют т-ру и анализируют жидкость и газ после их разделения. Путем изменения состава исходной смеси можно определить полную диаграмму т-ра — состав при постоянном давлении. Прибор состоит из круглодонной колбы емк 1 *л*, в которой исследуемая жидкость нагревается; выделяющийся пар проходит через изолированную асбестом трубку в сосуд для определения равновесия, состоящий из 2 частей: верхней неизолированной трубки, в которой происходит частичная конденсация, и нижней трубки, изолированной вакуумной рубашкой и заполненной стеклянными кольцами Рашига. Пар попадает в холодильник, откуда конденсат возвращается в колбу. Приведены результаты исследования системы бензол — толуол. Из полученных данных видно, что эта смесь подчиняется закону Рауля. Б. Анваер

6Е54. **Диффузионная ячейка для получения очень резких границ.** Elworthy P. H. A diffusion cell for the production of very sharp boundaries. «J. Pharmacy and Pharmacol», 1960, 12, № 9, 571—575 (англ.).—Разработана ячейка (Я) для изучения диффузии в водн. р-рах. Я изготовлена из бруска латуни, в котором вырезаны 2 сообщающихся канала. Один из каналов с двух противоположных сторон закрыт окнами из стекла. На середине высоты этого канала в бруске имеется тонкая щель, перпендикулярная оси канала. Через канал без щели Я наполняется р-ром и помещается в термостат. Р-ритель или более разведенный р-р подается пипеткой в канал со щелью. После этого граница раздела поднимается до уровня щели добавлением р-ра в первый канал. При этом происходит равномерное стекание жидкости через щель с регулируемой скоростью. Для измерения стекание приостанавливается спец. устройством. Время остановки стекания (измеряется с точностью ±1 сек.) принимается за начало отсчета. При помощи линии 5461 Hg регистрируют интерференционную картину, вызываемую диффузией. Картина снимается через определенные интервалы времени. Приведены примеры изучения диффузии в р-рах хлорида бария, цетомакрогола и др. в-вах. А. Бабад-Захряпин

6Е55. **Простой диализатор.** Wolffgang H., Pawlitschek W. Eine einfache Dialysezelle. «Pharmazie», 1960, 15, № 7, 389—390 (нем.).—Описан диализатор (Д) из полиметакрилата и поливинилхлорида с мембраной из пористого стекла. Собственно Д состоит из двух кольцевых камер с электродами (анод из Pt-проволоки и катод из Ag-спирали), внешний диаметр камер 11 *см*, внутренний 9 *см*. Между электродными камерами помещены камеры для исследуемых р-ров. Вся ячейка стянута болтами при помощи дисков. Все соединения уплотнены резиной. Ячейка Д рассчитана на 60—150 *мл* жидкости. Приведен пример диализа р-ра NaCl по отношению к водопроводной воде. А. Лошманов

6Е56. **Новый метод измерения низких концентраций растворенного в воде воздуха.** Manley D. M. J. P. New technique for measurement of low dissolved-air content of water. «Brit. J. Appl. Phys.», 1960, 11, № 6, 228—229 (англ.).—Предлагаемый метод обеспечивает большую точность при давлении насыщающего газа < 100 *мм* рт. ст. Прибор состоит из стеклянной камеры объемом 70 *мл* с сильфоном. Камера и сильфон наполняются испытуемой водой, после чего растяжением сильфона в камере создается пузырек газа, диаметр которого, после того как он перестает увеличиваться, измеряется с помощью микроскопа со шкалой. Затем сильфон сжимается до получения давления 1 *ат* и измеряется новый, меньший, диаметр. Показано, что парц. давление газа в пузырьке при первом измерении $P_1$, равное насыщающему давлению в окружающей воде, равно кубу отношения меньшего диаметра к большему, а содержание растворенного газа равно $S_0P_1$, где $S_0$ — растворимость газа в воде. В. Ремнев

6Е57. **Радиохроматографический прибор для анализа смесей радиоактивных углеводородов РХ-1.** Яновский М. И., Газиев Г. А., Корняков В. С., Гаврилов В. И., Титова Н. Я. В сб. «Хроматография, ее теория и применение», М., АН СССР, 1960, 308—316.—Прибор представляет собой комбинацию газо-жидкостного хроматографа с устройством для непрерывной регистрации радиоактивности и теплопроводности газового потока после колонки. Радиометрич. ячейка представляет собой комбинацию четырех торцевых счетчиков (БФЛ-25 для низких и МТС-17 для высоких т-р), включенных параллельно, чем достигается большая эффективность счета при малом объеме кюветы. Детально описано устройство всех других узлов прибора и колонки, представляющей собой набор из отдельных секций нужной длины( одна секция имеет U-образную форму и длину 3 *м*, диам. 4 *мм*). Приведен пример разделения смеси радиоактивных и обычных в-в; продолжительность анализа 1,5—3 часа. Л. Дмитренко

6Е58. **Стеклянный прибор для газовой хроматографии, собранный из набора стандартных деталей.** Otto Karel, Doubek Mojmír. Skleněný stavebnicový přístroj pro plynovou chromatografii. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 9, 476—478 (чешск.; рез. русск., англ.).—Описан простой тип газового хроматографа, выполненного полностью из стекла. Колонка имеет несколько W-образных изгибов и затем изогнута так, что входит в бак обычного термостата типа Гепплера вместе с теплопроводящей ячейкой. Такой хроматограф дешев, легко собирается и может иметь много различных модификаций в зависимости от назначения или имеющихся деталей. Л. Дмитренко

6Е59. **Лабораторный хроматографический газоанализатор.** Тарасов А. И., Лулова Н. И., Кудрявцева Н. А., Земскова Е. И. «Измерит. техника», 1960, № 8, 47—49.—В приборе используется 4 U-образных колонки (длиной по 80 *см*, диам. 8—10 *мм*), 2 из

которых заполнены разработанным авторами активным крупнопористым силикагелем (АСК), смоченным диметилформамидом, одна — активированным углем марки КАД и четвертая — отмытым от к-ты и высушенным силикагелем МСМ. Сочетание четырех колонок, где используется распределительная и адсорбционная хроматографии, позволяет производить разделение смесей из $CO_2$, $O_2$, $H_2$, $N_2$, метана, этана, этилена, пропана, пропилена, бутана, изобутана, суммы бутиленов, изо- и нормального пентана, суммы амиленов. Разделение проводится при комнатной т-ре, газ-носитель $CO_2$, получаемый испарением твердой $CO_2$. Регистрация компонентов производится по объему в бюретке со щелочью, где $CO_2$ поглощается, а объем компонента регистрируется либо визуально, либо автоматич. устройством с записью ($CO_2$ и $O_2$ предварительно определяются в спец. поглотительных бюретках, а оставшаяся часть пробы затем уже подается в колонку для разделения). Л. Дмитренко

6E60. **Автоматическое измерение объема и запись фракций газа, полученных хроматографией по методу Янака.** Wetzel H., Beer E., Kassner B. Automatisierte Volumenmessung und Aufzeichnung von chromatographisch nach Janak erhaltenen Gasfraktionen. «Erdoel-Z. Bohr- und Fördertechn.», 1960, 76, № 7, 233—237 (нем.).—Описано автоматич. следящее устройство уровня жидкости в измерительной бюретке при газовой хроматографии с использованием $CO_2$ в качестве газа-носителя. Следящее устройство представляет собой источник света и фотоэлемент (укрепленные на подвижной каретке), между которыми расположен мениск так, что при смещении мениска увеличивается или уменьшается сигнал на фотоэлементе, включенном в компенсационную схему усиления, на выходе которой включается реверсивный двигатель для передвижения каретки. Каретка механически соединена с пером самописца, фиксирующим изменением объема разделяемых газов. Точность измерения 0,1%. Л. Дмитренко

6E61. **Кран для ввода образцов в газовом хроматографическом анализе продуктов реакций в газе.** Pratt G. L., Purnell J. H. Sampling valve for use in gas chromatographic analysis of the products of gaseous reactions. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 9, 1213 (англ.).—Простой кран из нержавеющей стали представляет собой цилиндрич. пробку с наклонными (по отношению к оси) кольцевыми узкими пазами, куда укладываются кольцевые уплотнения из силиконовой резины. Пробка вставляется в корпус из нержавеющей стали, который имеет 6 сверлений с отводами, соединенными с вакуумной системой, реакционным сосудом, источником газа-носителя, хроматографич. колонкой, а 2 из них служат дозирующим объемом. При повороте кран может иметь 6 положений, при 3 из которых просто подается газ-носитель в колонку, при одном — дозирующий объем соединен с вакуумом, при другом — с реакционным сосудом, при третьем — с колонкой. Кран может быть использован при высокой т-ре, большом давлении, для ввода малых кол-в образца. Кроме того, кран не требует смазки. Л. Дмитренко

6E62. **Улучшенный стеклянный пульверизатор для хроматографии на бумаге.** Bose S., Mukherjee S., Sharma J. N. An improved glass atomizer for paper chromatography. «Sci. and Cult.», 1960, 26, № 1, 44 (англ.).—Предложена компактная конструкция пульверизатора, умещающегося в одной руке. Пуск и остановка распыления производится большим пальцем той же руки, которым закрывается или открывается отверстие для избытка воздуха. Л. Дмитренко

6E63. **Простое устройство для автоматического уравновешивания хроматографической бумаги с парами растворителя.** Krabisch Lennart, Sjövall Jan. A simple device for automatic equilibration of paper chromatograms. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 5, 1223—1224 (англ.).—Предложенное устройство состоит из обычного будильника, в котором к заводной ручке пружины звонка прикреплена длинная латунная трубка с маленькими шпильками. В случае восходящей хроматографии полосы бумаги удерживаются над проявителем (~1 *см*) с помощью металлич. нити, закрепленной на шпильке. Будильник устанавливают на нужное время. После срабатывания звонка латунная трубка поворачивается, нить соскакивает со шпильки и конец листа опускается в проявитель. При нисходящем методе на нить подвешивается стеклянный груз, который после срабатывания будильника опускается в сифон. При этом проявитель из сифона сливается в кювету и начинается проявление. Достоинством устройства, кроме простоты и надежности, является возможность запуска нескольких хроматограмм одновременно, что определяется лишь длиной латунной трубки и кол-вом шпилек. Л. Дмитренко

6E64. **Запись газообразных хроматографических фракций при помощи потенциометра с ртутной каплей.** Surovy Julius. Zaznam plynnych chromatografických frakcií pomocou potenciometra s ortutovou kvapkou. «Chem. listy», 1960, 54, № 3, 263—268 (словацк.; рез. русск., нем.).—Для целей хроматографич. анализа газов сконструирован новый тип автоматич. детектора, регистрирующего изменения объема газов при постоянном давлении при использовании $CO_2$ как газа-носителя. Детектор состоит из стеклянной трубки диам. 2,5—3 *мм*, присоединенной к концу бюретки азотометра; в трубке натянуты две тонкие Pt-проволоки и помещена капля Hg длиной 2—5 *мм*. На одну проволоку подается постоянное напряжение, вторая включена в цепь самописца, капля Hg служит движком такого потенциометра и приводится в движение фракциями газа. Объемная ошибка детектора составляет ±0,01 *мл*. M. Ryba

6E65. **Новые детектирующие устройства для автоматических хроматографических газоанализаторов.** Калмановский В. И., Фикс М. М., Яшин Я. И. «Тр. по химии и хим. технол. [Горький]», 1960, вып. 2, 366.—Разработано и исследовано несколько вариантов конструкций ионизационно-пламенных детекторов для газовой хроматографии. Показано, что чувствительность детектора зависит от расстояния между электродами и от скорости потока $H_2$. Чувствительность детектора позволяет определять миним. кол-во в-ва — $2 \cdot 10^{-9}$ *мг/мл*. Для питания детектора может быть использовано переменное напряжение звуковой частоты с последующим усилением переменного сигнала, что позволяет значительно повышать стабильность нулевой линии. Из резюме авторов

6E66. **Калибровка аргонового детектора для летучих растворителей.** Scott R. R. Stannard B. W. Calibration of the argon detector for volatile solvents. «Chemistry and Industry», 1960, № 41, 1259—1260 (англ.).—Растворитель, выбранный для калибровки, в частности хлорметилен, помещают в маленьком сосуде — барботере — в охлаждающую смесь эфир — твердая $CO_2$ (—78 ± 1°). Через барботер пропускается сухой воздух, проба которого (0,1 *мл*) подается затем на хроматограф с Ar-детектором. Кол-во паров р-рителя в воздухе, не зависит от скорости пропускания последнего и высоты слоя р-рителя. Это позволяет по убыли р-рителя (взвешиванием до и после 4—5 час. пропускания) и кол-ву прошедшего воздуха определить конц-ию паров, а следовательно, и их кол-во в хроматографич. пике. Л. Дмитренко

6E67. **Монтаж катарометра с вольфрамовой нитью для колонок в газовой хроматографии.** Kreyenbuhl A. Montage de catharomètres à fil de tungstène pour colonnes de chromatographie gazeuse. «J. Chromatogr.», 1960, 4, № 2, 130—137 (франц.; рез. англ.).—Детально описан способ изготовления катарометра

для стеклянной колонки обычных размеров и цельнометаллич. катарометра для больших металлич. колонн. Л. Дмитренко

**6Е68. Модифицированная камера для электрофореза на бумаге.** Osborn D. A. A modified tank for paper electrophoresis. «Lab. Pract.», 1960, 9, № 8, 595—596 (англ.).—Камера изготовляется из органич. стекла (со стеклянной крышкой из двух половин), в которой расстояние между крышкой и дном сведено до минимума. Благодаря этому, а также двум влажным фильтрам на дне и крышке в камере быстро достигается насыщение парами р-рителя. Концы полосок бумаги скрепляются с фитильками при помощи зажимов; фитильки опущены в электродные сосуды. Один из зажимов, прикреплен к стенке, второй — ниткой с небольшим (60 *г*) грузом вне камеры. Бумага покоится на нескольких ножеобразных поддержках. Сухую бумагу закрепляют в зажимах, помещают в камеру и выдерживают ~2 часа, после чего в электродные сосуды подается буферный р-р до погружения фитильков. После 3 час., достаточных для полного смачивания бумаги, раздвигают немного крышку и наносят образец и далее поступают обычным образом. В такой камере исключается провисание бумаги и испарение р-рителя (при смачивании бумаги), которое могло бы вызвать концентрирование буфера в местах испарения. Л. Дмитренко

**6Е69. Ионообменная техника.** Salmon J. E. Ion exchange techniques. «Lab. Pract.», 1960, 9, № 8, 571—576 (англ.).—Обзор, посвященный 25-летию открытия синтетич. ионообменных смол. Библ. 11 назв. Л. Дмитренко

**6Е70. Новые приборы и методика для изучения механизма сушки коллоидных капиллярно-пористых материалов.** Морачевский И. И., Ангеницкая Р. Б., Чумакова Е. А., Бушев И. Г. «Инж.-физ. ж.», 1960, 3, № 8, 13—18 (рез. англ.).—Описываются новые методы исследований закономерностей процессов сушки влажных материалов. В качестве примера рассмотрен механизм изотермич. сушки образцов из глин различного минер. состава и даны некоторые обобщающие выводы. Резюме авторов

**6Е71. Гравиметрические приборы для измерения запыленности воздуха.** Gast Theodor. Staubmeßgeräte mit massenproportionaler Anzeige oder Registrierung. «Staub», 1960, 20, № 8, 266—272. Diskuss., 273—274 (нем.; рез. англ., франц.).—Разработаны гравиметрич. приборы для измерения запыленности воздуха, действующие посредством электростатич. осаждения пыли из определенного объема воздуха и взвешивания осадка. Для взвешивания применяются электронные микровесы, у которых вес груза уравновешивается силой, действующей на катушку электромагнита при пропускании через нее тока; сила уравновешивающего микротока измеряется при помощи электронного устройства. Приведены различные варианты электросхемы микровесов с автоматич. регистрацией. При взвешивании груза весом 1 *г* достигнута точность 0,1 γ. Аппаратура обеспечивает автоматич. регистрацию изменения запыленности воздуха по времени. При измерениях запыленности горячих промышленных газов электронная часть прибора отделена от остальных частей, которые выполнены из жаростойких материалов и действуют при повышенной температуре для устранения конденсации влаги. В. Дунский

**6Е72. Автоматический титратор для химических анализов.** Векслер М. А. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 9, 1146—1148.—Описан автоматич. анализатор жидкости, состоящий из трех частей: блока физ.-хим. анализа, электронного pH-метра типа ЭР-pH-7р и командного электропневматич. прибора типа КЭП-10 или КЭП-12. Анализатор автоматически выполняет отбор пробы анализируемой жидкости, добавление к ней 2—3 реактивов, перемешивание, выдерживание при постоянной т-ре и титрование. Приведены схема и технич. характеристики прибора. Относительная ошибка ±10%. З. Соколова

**6Е73. Измерительный прибор для потенциометрического и dead-stop титрований с полупроводниковым усилителем.** Kerényi István. Tranzistores erősítéssel működőpotenciometrikus és dead-stop mérőműszer. «Magyar kém. lapja», 1960, 15, № 7, 329 (венг.).—Описана работа и дана схема усилителя на двух полупроводниковых триодах. Прибор может служить как для потенциометрич. титрований окислительно-восстановительных систем, так и для титрования по методу dead-stop этих же систем в водн. р-рах. И. Криштофори

**6Е74. Автоматический фотоколориметрический газоанализатор для определения микропримесей хлора в ацетилене.** Второв Б. Г., Калмановский В. И. «Тр. по химии и хим. технол. [Горький]», 1960, вып. 2, 366.—Разработан газоанализатор, в котором используется селективная цветная р-ция между Cl и индикаторным р-ром метилового красного с последующим измерением светопропускания последнего. Шкала прибора 0—0,001 об.% $Cl_2$, максим. время запаздывания показаний < 5 мин. В фотоколориметре использована спец. схема фотоэлектрич. регистрации на двух Se-фотоэлементах, включенных по схеме компенсации фото-э. д. с., что обеспечивает линейность шкалы прибора и значительно упрощает его конструкцию. Газоанализатор выполнен во взрывобезопасном исполнении на ацетилен (ВУГ). Резюме авторов

**6Е75. Аппаратура для очистки и разделения неорганических соединений при помощи жидкого аммиака.** Scherhaufer A. M. Eine Apparatur zur Reinigung und Trennung anorganischer Verbindungen mittels flüssigen Ammoniaks. «Österr. Chem.-Ztg.», 1960, 61, № 8, 228 (нем.).—Стеклянный прибор, предназначенный для экстракции посредством жидкого $NH_3$, состоит из сосуда с сужением; верхняя цилиндрич. часть *1* закрывается пришлифованной пробкой, в которую впаяна трубка *2* для подвода газа ($N_2$ для создания инертной атмосферы и $NH_3$); фильтр из пористого стекла расположен внизу верхней части. Нижняя круглодонная часть *3* и верхняя часть соединены боковыми трубками *4*, *5* с трехходовым краном, который позволяет откачивать как верхнюю, так и нижнюю часть. Этот кран присоединен трубкой *6* к конденсационному сосуду. При охлаждении прибора смесью сухого льда со спиртом $NH_3$ сжижается; жидкий $NH_3$ экстрагирует примеси, и полученный р-р проходит через пористый фильтр в нижнюю часть. Б. Анваер

**6Е76. Кулонометрический анализатор боранов.** Braman Robert S., DeFord Donald D., Johnston Thomas N., Kuhns Laurence J. A coulometric borane monitor. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 10, 1258—1262 (англ.).—Описан автоматич. прибор для непрерывного определения боранов в воздухе. Исследуемый газ продувается через р-р $NaHCO_3 + KJ$ в ячейке объемом 150—250 *мл*, снабженной Pt-электродами и магнитной мешалкой. Содержание боранов определяется кулонометрич. титрованием с помощью генерируемого электролитически J. Конец титрования устанавливается амперометрич. методом. Генерация J (титрование) и определение конц-ии оставшихся боранов проводится последовательно (циклами). Миним. конц-ия диборана и декаборана, поддающаяся определению, $2 \cdot 10^{-5}$ об.%. Обсуждается влияние условий электролиза и скорости продувания газа, а также присутствия различных в-в в исследуемом воздухе на точность измерений. Ю. Плесков

**6Е77. Горелка типа сопла Вентури (распылитель) для определения серы в легких нефтепродуктах.** Brown C. W. Venturi jet (atomizer)-type burner for determining sulfur in light petroleum products. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 3, 442—443 (англ.).—При определении содержания S в нефтепродуктах по методу ASTM иногда не удается сжечь пробу полностью за непродолжительное время. Для усовершенствования метода предложено устройство, основанное на применении горелки в виде сопла Вентури, которая обогревается снаружи электрич. путем и помещается в стеклянном сосуде, соединенном посредством трубки и крана с плоскодонной колбой, содержащей пробу. Сверху сосуд соединен с абсорбером, заполненным 3%-ным р-ром $H_2O_2$ и снабженным электродом для измерения электропроводности р-ра. Если исследуемый продукт содержит элементарную S, то т-ра подводимого к горелке воздуха должна быть < 180°. Б. Анваер

**6Е78. Микроаналитическое определение азота по Дюма; градуировка прибора.** Stehr Ervin. Dumas microdetermination of nitrogen; calibration of nitrometer. «Microchem. J.», 1960, **4**, № 2, 207—212 (англ.).—Предложен усовершенствованный метод градуировки прибора для микроаналитич. определения $N_2$ по Дюма. Метод устраняет необходимость внесения поправок на высоту мениска и величину адгезии KOH на стенках прибора. Л. Бобров

**6Е79. Установка для сжигания органических веществ при определении азота по Кьельдалю.** Purš Jiří, Špidla Josef. Makrozařízení pro spalování organických látek při stanovení dusíku podle Kjeldahla. «Kvasný průmysl», 1960, **6**, № 7, 159—160 (чешск.).—Описана легкая переносная установка для сжигания органич. в-в при определении $N_2$ по Кьельдалю. Устройство для сжигания изготовлено из полихлорвинила, имеет водяное охлаждение и газовое отопление. Продукты сгорания отводятся с помощью водоструйного насоса. Я. Сатуновский

**6Е80. Образование тонких полимерных пленок под действием электронной бомбардировки.** Christy Robert W. Formation of thin polymer films by electron bombardment. «J. Appl. Phys.», 1960, **31**, № 9, 1680—1683 (англ.).—Изучены различные факторы, определяющие скорость роста полимерных пленок в вакуумной аппаратуре, образующихся в результате взаимодействия электронного пучка с парами силиконового масла. Использовались электронные пучки; ускоренные до 225 *в*, Развита феноменологич. теория образования пленок. Эксперим. данные сопоставлены с расчетными. Отмечается, что электрич. сопротивление полученных пленок толщиной 200 Å составляет $10^{14}$ *ом см* и носит неомич. характер. А. Бабад-Захряпин

**6Е81. Приспособление для промывания пипеток.** Richerzhagen M. Apparat zum Reinigen von Pipetten. «Röntgen- und Laboratoriumsprax.», 1960, **13**, № 8, L 150 (нем.).—Приспособление представляет собой трубку с отверстиями, в которые вставляются носики пипеток или бюреток. Трубка соединена с водоструйным насосом, быстро отсасывающим промывную жидкость, непрерывно подаваемую в бюретки. Л. Бобров

**6Е82. Микроприбор для выпаривания растворов в две стадии.** Clarke E. G. C., Hawkins T. E. A two-stage micro-evaporator. «J. Pharmacy and Pharmacol.», 1960, **12**, № 8, 509—511 (англ.).—Описаны 2 прибора для концентрирования р-ра при микроанализе: в первом приборе р-р медленно вытекает по каплям из пипетки в конич. пробирку, установленную в горлышке плоскодонной колбы, служащей в качестве водяной бани (65°). В пробирку подают сверху струю воздуха или $N_2$. Скорость подачи капель регулируют таким образом, что каждая капля испаряется полностью ранее, чем в пробирку попадает следующая. Остаток после испарения р-ра в этом приборе разбавляют р-рителем до 0,05 *мл*. Для дальнейшего выпаривания до объема нескольких *µл* служит другой прибор, состоящий из склянки, закрытой пробкой с 2 отверстиями, через одно из которых вводится трубка, соединенная с резиновой грушей, через другое — трубка, соединенная с капилляром. У выхода из капилляра р-р нагревается током горячего воздуха, причем металлич. экран предохраняет жидкость от перегрева, а сетка устраняет возможность сдувания капель с кончика капилляра. Метод позволяет определять, напр., 1 ч. стрихнина на $10^6$ ч. этилового спирта, 1 ч. глюкозы на $10^6$ ч. воды, а также может служить для микрохроматографии на бумаге. Б. Анваер

**6Е83. Охлаждение быстроходной центрифуги.** Dejmek Jan. Adaptace rychloběžné centrifugy na chlazenou. «Chem. listy», 1960, **54**, № 2, 148—150 (чешск.; рез. русск., нем.).—Предлагается ротор центрифуги окружить кожухом с двойными стенками, а через полость кожуха прокачивать жидкость, охлаждаемую в змеевике, погруженном в холодильную смесь. M. Ryba

**6Е84. Индукционный уровнемер.** Horski Jerzy. Poziomowskaz indukcyjny. «Chemik», 1960, **13**, № 7-8, 335—336 (польск.).—Описывается уровнемер с индуктивным датчиком, закрепленным на поплавке, поддерживаемом пружиной. Б. Каплан

**6Е85. Регулирование уровня жидкого азота.** Schupbach V. E. Liquid nitrogen level filler control. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 11, 1536 (англ.).—Изготовлено приспособление для регулирования уровня жидкого азота в ловушке масс- спектрометра. В металлич. пробирку помещается 2 *г* пропана. Пробирка соединяется с сильфонным клапаном. Низ пробирки помещается в ловушку до контакта с требуемым уровнем жидкого азота. В результате конденсации пропана давление в пробирке падает, клапан отпирается и соединяет испаряющийся азот в расходном сосуде Дьюара с атмосферой. Понижение уровня жидкого азота в ловушке приводит к повышению давления пропана, что вызывает перекрытие клапана и прекращение выхода газообразного азота из сосуда Дьюара, что приводит к вытеснению жидкого азота в ловушку до его контакта с дном пробирки. Это вызывает конденсацию пропана, отпирание клапана и т. д. А. Бабад-Захряпин

**6Е86. Новый прибор для отбора минералов.** Savolanti A. O. M., Tyni M. H. A new mineral-picking apparatus. «Amer. Mineralogist», 1960, **45**, № 7-8, 901—903 (англ.).

**6Е87. Некоторые области применения термисторов в измерительной технике.** Horváth Vladimír. Niektoré použitia termistorov v meracej technike. «Elektrotechn. časop.», 1960, **11**, № 3, 147—153 (словацк.; рез. русск., нем.).—Описывается применение термистора типа 42 NR 11 чехословацкого произ-ва для измерения конц-ии газа. Схема прибора аналогична схемам обычных катарометров. Я. Сатуновский

**6Е88. Лед в качестве наполнителя при изгибании металлических трубок.** Coale Franklin S. Ice as a «filler» in the bending of metal tubing. «Chemist-Analyst», 1960, **49**, № 1, 27—28 (англ.).—При изгибании тонкостенных металлич. трубок малого диаметра рекомендуется в качестве наполнителя использовать воду, замороженную непосредственно в изгибаемом месте трубки при помощи жидкого азота или твердой $CO_2$. А. Бабад-Захряпин

---

**См. также раздел** *Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование* **и рефераты:** Вертикальный трубчатый реактор 6Б493. Аппаратура для облучения органич. в-в электронами 6М272. Прибор для измерения соотношения С : Н в ароматич. углеводородах с помощью β-лучей 6М365. Вискозиметр АКВ-2 6П385. Контрольно-регулирующие приборы 6П451, 6П506

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ

# III

Рефераты 6Ж1—6Ж394 | № 6 | 25 марта 1961 г.


## Ж. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *М. Е. Вольпин, И. Д. Цветкова*

6Ж1. **К изучению таутомерии в апротонных средах. Таутомерное равновесие тиокислот фосфора в бензоле и хлорбензоле.** Кабачник М. И., Иоффе С. Т., Мастрюкова Т. А. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 8, 2763—2767. — Исследован протолиз $(RO)_2PSOH$ (I), R′(RO)PSOH (II), $(RO)_2PSSH$ (III), $(RO)_2POOH$ (IV) и R′(RO)POOH (V) индикатором гексаметоксикрасным в $C_6H_6$ и $C_6H_5Cl$. Значения констант протолиза вычислялись по ф-ле $K_{AB} = f^n/(a_0 - f)(b_0 - f)$, где $f$ — конц-ия окрашенной формы индикатора, $a_0$ и $b_0$ — исходные конц-ии к-ты и индикатора, равные соответственно $10^{-3}$ и $10^{-4}$ *моль/л*. Значения показателя степени $n$ в пределах ошибки опыта равны 1. Приведены для I R, $pK_{AB}$ в $C_6H_6$, $pK_{AB}$ в $C_6H_5Cl$: $C_2H_5$, –1,69, —2,13; $C_3H_7$, —1,52, —1,84; *изо*-$C_4H_9$, —1,46, –1,87; то же для III: $C_2H_5$, —0,89, —1,73; *н*-$C_4H_9$, –0,62, —1,45; *изо*-$C_4H_9$, —0,74, 1,66: то же для IV: $C_4H_9$, —0,17, —0,43; $C_6H_5$, —2,09, —2,57; *n*-$CH_3C_6H_4$, –1,40, —1,65. Для II приведены R′, R, $pK_{AB}$ в $C_6H_6$, $pK_{AB}$ в $C_6H_5Cl$: $CH_3$, $C_2H_5$,—1,01, —1,28; $CH_3$, $C_3H_7$, –0,87, —1,12; $CH_3$, $C_4H_9$, —0,67, —1,12; *изо*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, —0,39, —0,73; то же для V: $ClCH_2$, *n*-$CH_3C_6H_4$, –1,66, —2,20. При нанесении на график в координатах $pK_{AB}$ $C_6H_6$ и $pK_{AB}$ $C_6H_5Cl$ точки, отвечающие III, с одной стороны, и IV и V, с другой, образуют две параллельные прямые с углом наклона, близким к 45°. Точки, отвечающие I и II, ложатся в пределах ошибки опыта на прямую, проходящую через точки IV и V. Отсюда следует вывод, что таутомерное равновесие I и II в $C_6H_6$ и $C_6H_5Cl$: $(RO)_2P(S)OH$ (Ia) $\rightleftarrows$ $(RO)_2P(O)$-SH (Iб), практически полностью смещено в сторону тионных форм Ia. При нанесении на график значений $pK_{AB}$ и $\Sigma\sigma$ Гаммета для I—V в $C_6H_6$ и $C_6H_5Cl$ во всех случаях соблюдается хорошая линейная зависимость. Для I и II это подтверждает смещение таутомерного равновесия полностью в сторону формы Ia. Различие I и II от тиокарбоновых к-т RCOSH, где равновесие смещено в сторону тиольных форм, связано с различиями восновности группировок P=O и P=S, с одной стороны, и C=O и C=S, с другой стороны. P=O обладает более сильными основными свойствами, чем C=O, В комбинации атомов HS—P=O протон легко переходит от S к O, как наиболее основному месту молекулы, образуя устойчивую комбинацию S=P—OH. Основные свойства C=O-группы не достаточны для прочного связывания протона в форме S=C—OH.

С. Иоффе

6Ж2. **К вопросу о циклических ацилалях. I.** Swoboda J., Derkosch J., Wessely F. Zur Kenntnis cyclischer Acylale. I. Mitt. «Monatsh. Chem.», 1960, 91, № 1, 188—201 (нем.).—Показано, что соединения, считавшиеся ранее 3-алкил(или арил)замещ. β-лактонами 3-окси-2-карбоксипропионовой к-ты, в действительности являются циклич. ацилалями малоновой к-ты общей ф-лы (Ia—в, здесь и далее а R = R′ = $CH_3$ б R = $C_6H_5$, R′ = H; в R = $C_6H_5$, R′ = $CH_3$). Так, при взаимодействии эквимолярных кол-в Ia—в с $C_6H_5CHO$ по-

Ia-в IIa-в IIIa-в

лучают бензилиденмалонацилали общей ф-лы (IIa—в). Взаимодействием эквимолярных кол-в I и II при ~20° в $CH_3OH$ или в тетрагидрофуране в присутствии пиридина получают бензилидендималондиацилолы (IIIa—в). Перечислены в-во, т. пл. в °C: IIa, 85; б, 145—146; в, 119—120; IIIa, 164; б, 78; в, 118. Строение II доказано получением из них каталитич. гидрированием в мягких условиях бензилмалоновой к-ты, а III — омылением при кипячении с $H_2SO_4$ в $CH_3OH$ до тетраметилового эфира бензилидендималоновой к-ты. При взаимодействии р-ра I в $CH_3OH$ с $CH_2N_2$ происходит бурное выделение газа и образуются диметиловый эфир малоновой к-ты и соответствующие кетоны или альдегиды. I и II — одноосновные к-ты, а III — двухосновные. Все они очень устойчивы к действию щелочи. Судя по положению ИК-частот карбоксильной группы, в них отсутствуют лактонные группировки и они не енолизированы ни в твердом состоянии, ни в р-ре. В ИК-спектрах поглощения дейтерированных производных I отсутствуют полосы связи O—D, но есть полосы связи C—D, что показывает подвижность водорода в связи C—H. Однако замена H на D идет только в щел. р-рах, что говорит против чистой C—H кислотности. Предположено, что сначала образуется комплекс I с ионом $OD^-$, от которого отщепляется HOD, а образующийся ион $I^-$ присоединяет $D^+$.

Н. Спасокукоцкий

6Ж3. **Конформационный анализ. VII. Дипольный момент 2-бромциклооктанона.** Allinger Janet, Allinger Norman L. Conformational analysis. VII. The dipole moment of 2-bromocyclooctanone. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 2, 262—263 (англ.).—В развитие V

сообщения (см. РЖХим, 1960, № 18, 73270) дипольный момент (ДМ) 2-бромциклооктанона (I) определен в *н*-гептане (3,29 *D*) и в диоксане (3,42 *D*). Показано, что найденные величины хорошо совпадают с вычисленными (соответственно 3,13 *D* и 3,41 *D*). Так как вычисленные величины были получены из теоретически найденного конформационного состава **I** (см. ссылку выше) совпадение эксперим. и вычисленных ДМ служит подтверждением произведенного ранее конформационного анализа. Близкие значения ДМ в *н*-гептане, диоксане и $C_6H_6$ (3,36 *D*) подтверждают предположение о том, что конформационное равновесие **I** мало зависит от эффективной диэлектрич. константы р-рителя. ДМ определены при 25°. Сообщение VI см. РЖХим, 1961, 5Ж7. Н. Волькенау

**6Ж4. Конформационный анализ. VIII. Дипольные моменты *цис*- и *транс*-2-бром-4-*трет*-бутилциклогексанона.** Allinger Norman L., Allinger Janet, LeBel Norman A. Conformational analysis. VIII. The dipole moments of *cis*- and *trans*-2-bromo-4-*t*-butylcyclohexanone. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2926—2927 (англ.).—Определены в $C_6H_6$ дипольные моменты (ДМ) двух стереоизомерных 2-бром-4-*трет*-бутилциклогексанонов (*цис*-I и *транс*-I), равные соответственно 3,2 и 4,27 *D*. Хорошее совпадение с вычисленными величинами (2,82 для *транс*- и 4,34 *D* для *цис*-I) подтверждает прежнее спектральное отнесение конфигураций. Приведено объяснение несколько большого расхождения в случае *транс*-**I**. Известно, что в *цис*-I бром экваториален, а в *транс*-I — аксиален. Результаты настоящей работы подтверждают правомерность спектральных выводов о конформации атома галоида в простых галоидциклогексанонах. Авторами определен также ДМ 2-бромциклогексанона (II), равный 3,49 *D* (в бал.). Исходя из этого значения ДМ, а также из прежних данных в других р-рителях вычислен состав конформационной смеси **II**: в $C_6H_6$ 76% *A*-2-бромциклогексанона; в *н*-гептане 85%; в диоксане 62%. Полученные данные хорошо совпадают с величинами, вычисленными с помощью ИК-спектров. ДМ определены при 25°. Н. Волькенау

**6Ж5. Конформационный анализ. IX. *Гем*-диметильный эффект.** Allinger Norman L., Zalkow Vera. Conformational analysis. IX. The *gem*-dimethyl effect. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 701—704 (англ.).—Работа посвящена так называемому *гем*-диметильному эффекту (ГДЭ), т. е. благоприятному влиянию алкильных заместителей на переход от соединения с открытой цепью к соответствующему циклич. соединению. Рассмотрены только циклогексановые производные. Высказано и доказано предположение, что в основе ГДЭ лежат термодинамич. факторы (энтальпийный и энропийный). Влияние алкильных групп на энтальпию процесса объяснено изменением числа «скошенных» взаимодействий при переходе от открытой формы к циклической. Влияние на энтропию объяснено повышением барьеров внутреннего вращения с увеличением числа заместителей в открытой форме. Исходя из этих соображений вычислены (упрощенно) $\Delta H$, $\Delta S$ и из них $\Delta F$ циклизации для ряда метил-, диметил- и этилгексанов. Полученные величины удовлетворительно совпадают с эксперим. (взяты из литературы), что подтверждает высказанное авторами предположение. Значение энтропийного и энтальпийного факторов для ГДЭ примерно одинаково. Алкильные заместители не только смещают равновесие в сторону циклич. формы, но и повышают скорость циклизации. Последнее объяснено геометрич. сходством переходного состояния с конечным продуктом циклизации и вытекающим отсюда соответствием между $\Delta H$, $\Delta S$ и $\Delta F$ с одной стороны и $\Delta H$(акт.) $\Delta S$(акт.) и $\Delta F$(акт.) с другой. Приведенные рассуждения неприменимы к р-циям раскрытия цикла. Авторы считают, что их метод рассуждения применим и к другим циклич. системам. Н. Волькенау

**6Ж6. Конформационный анализ. X. Энергия формы ванна циклогексанового кольца.** Allinger Norman L., Freiberg Leslie A. Conformational analysis. X. The energy of the boat form of the cyclohexane ring, «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2393—2394 (англ.).—Экспериментально определена энергетич. разность между кресловидной и ваннообразной конформациями циклогексанового кольца. Для этого исследовано равновесие между *цис*- и *транс*-1,3-ди-(*трет*-бутил)-циклогексанонами (*цис*-**I**, *транс*-**I**). Так как в кресловидной форме *транс*-I пространственные затруднения очень велики (одна *A*-*трет*-$C_4H_9$-группа), а в ваннообразном *транс*-I они ниже, авторы рассматривают равновесие *цис* ⇄ *транс*-I, как равновесие между кресловидной и ваннообразной формами циклогексанового кольца. Равновесие между стереоизомерными формами I устанавливалось нагреванием в-ва с Pd/C. Полученные смеси анализировались с помощью газовой хроматографии. При различных т-рах найдено (т-ра в °K; процент *транс*-формы): 492,6, 2,69; 522, 3,61; 555, 5,09; 580, 6,42; 613, 8,23. Найдены $\Delta H$, равная $+5{,}9 \pm 0{,}6$ *ккал/моль*, и $\Delta S$, равная $4{,}9 \pm 1$ энтр. ед. Значение $\Delta S$ подтверждает, что *транс*-I не имеет форму кресла. Отмечено, что найденное значение $\Delta H$ возможно и для других простых циклогексановых систем, так как присутствие *трет*-$C_4H_9$-групп на него не влияет. 2,4-ди-*трет*-бутилфенол был восстановлен (скелетный Ni, 180°) до смеси стереоизомерных 2,4-ди-*трет*-бутилциклогексанолов. Последние были окислены ($CrO_3$) до смеси кетонов. Кетоны восстановлены до смеси стереоизомерных **I**, которые разделены перегонкой (или хроматографически): *цис*-I, т. кип. 223,3—223,5°, $n^{25}D$ 1,4531; *транс*-**I**, т. кип., 229,8—230°, $n^{25}D$ 1,4563. *Цис*-конфигурация приписана изомеру с более низкой энтальпией и физ. константами. Н. Волькенау

**6Ж7. Конформация циклооктанона.** Chiurdoglu Grégoire, Doehaerd Théo, Goldenberg Charles. Conformation de la cyclooctanone. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 21, 3495—3496 (франц.).—Чтобы выяснить, существуют циклооктан и циклооктанон (I) в одной или двух конформациях, авторы изучили влияние т-ры на кривую поглощения группы C=O в ИК-спектре I. При т-рах больших 20° появился дополнительный пик 1730 *см*$^{-1}$, в то время как пик 1701—1689 *см*$^{-1}$, существующий при более низких т-рах, остался неизменным. Частоту 1730 *см*$^{-1}$ авторы приписали появлению новой конформации I с более высокой энергией. А. Клягина

**6Ж8. Конформационный эффект в дебромировании *симм*-тетрабромэтана цинком.** Lee Warren G., Miller Sidney I. Conformational effect in the zinc debromination of *sym*-tetrabromoethane. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 10, 2463—2466 (англ.).—Изучено с точки зрения конформационного эффекта (КЭ) дебромирование *симм*-тетрабромэтана (I) цинком в $CH_3OH$. I представляет собой смесь конформеров скошенного ($I_c$) и *транс*-конформера ($I_т$). Авторы рассматривают изученную р-цию, как стереоспецифич. *транс*-отщепление, при котором $I_т$ приводит к *транс*-1,2-дибромэтену (*транс*-II), а $I_c$ — к *цис*-II. Дебромирование привело к смеси стереоизомерных II. При 64,5° отношение *цис*/*транс* равно $1{,}27 \pm 0{,}04$, при 25° $1{,}49 \pm 0{,}04$. Изучено также в пределах 25—118° равновесие *цис*-II ⇄ *транс*-II в $CH_3OH$, причем найдено (т-ра в °C, *цис*/*транс*): 36, 1,8; 64,5, 1,69; 100, 1,58. Из эксперим. данных вычислены следующие величины, характеризующие КЭ в изученной р-ции (*кал/моль*): при 64,5° [$\Delta F_т$(акт.) — $\Delta F_c$(акт.)] $-750 \pm 70$; ($F_т - F_c$) $910 \pm 50$, [$F_т$(акт.) — $F_c$(акт.)] $160 \pm 20$, [$F$ (*транс*)—

$- F$ (*цис*)] $360 \pm 25$. При 25° те же величины соответственно равны: $-670 \pm 70$; $910 \pm 50$, $240 \pm 20$, $370 \pm \pm 25$. Через $F_т$ и $F_c$ обозначены свободные энергии $I_т$ и $I_c$, через $F_т$ (акт.) и $F_c$ (акт.) — свободные энергии соответствующих переходных состояний, через $\Delta F_т$ (акт.) и $\Delta F_c$ (акт.) — соответствующие свободные энергии активации: через $F$ (*транс*) и $F$ (*цис*) — свободные энергии *транс*-и *цис*-II. Вычислены и соответствующие разности энтальпий. Из приведенных данных следует, что: 1) во всем ряду (исходные в-ва → переходные состояния → продукты) между стереоизомерами (конформерами) обнаруживается энергетич. разница, обусловленная КЭ; 2) эта разница минимальна в переходном состоянии для $\Delta F$ и имеет среднее значение для $\Delta H$; 3) в каждой паре стереоизомеров (I и II) более «заслоненная» форма ($I_c$ и *цис*-II) является более устойчивой. КЭ объяснен силами Ван-дер-Ваальса и электростатич. факторами. КЭ зависит от р-рителя, с повышением полярности р-рителя равновесие *цис*-II $\rightleftarrows$ *транс*-II сдвигается вправо. Н. Волькенау

6Ж9. **Стереохимия восстановления α,β-ненасыщенных кетонов растворами лития в аммиаке.** Strok Gilbert, Darling S. D. Stereochemistry of the lithium-ammonia reduction of α,β-unsaturated ketones. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 6, 1512—1513 (англ.).—Исследовано восстановление 2-кето-7-метокси-5-метил-$\Delta^1$-октагидронафталина (I) и 2-кето-7-метокси-5,8-диметил-$\Delta^1$-октагидронафталина (II) р-рами Li в $NH_3$ в присутствии спирта. При восстановлении I, последующем окислении реакционной массы и восстановлении по Кижнеру — Вольфу получен 2-метокси-10-метилдекалин (III) с выходом 65%. Газофазной хроматографией III разделен на два компонента (84 и 16%), являющиеся соединениями ряда *транс*-декалина. Это доказано тем, что при ацетолизе двух компонентов III в р-ре $CH_3COOH$ в присутствии безводн. HBr, последующем гидролизе и окислении образовавшегося при гидролизе 10-метилдекалола-2 $HNO_3$

I, II, V VI

I R=$CH_3$, R′=$OCH_3$, R″=R‴=H; II R=R″=$CH_3$, R′=$OCH_3$, R‴=H; V R=R‴=$CH_3$, R′=H, R″=*изо*=$C_3H_7$

в обоих случаях образуется *транс*-1-метилциклогександиуксусная-1,2 к-та (IV). Продукт восстановления II р-ром Li в $NH_3$ также представляет собой соединение ряда *транс*-декалина, что доказано путем превращения продукта р-ции по схеме, описанной выше, в **IV**. Аналогично при восстановлении оптически активного 2-кето-1,5-диметил-8-изопропил-$\Delta^1$-октагидронафталина (V) образуется соответствующий *транс*-декалон. Отмечено, что в случае I *цис*- и *транс*-декалоны энергетически эквивалентны, в то время как в случае **II** и **V** образование *цис*-изомера энергетически более выгодно. Это свидетельствует о том, что стереохимия восстановления контролируется не термодинамич. факторами. Предполагается, что р-ция протекает через промежуточное образование карбониона типа (**VI**). Отсутствие *цис*-продуктов восстановления, по мнению авторов, свидетельствует о том, что атом углерода $C_{10}$ в **VI** в переходном состоянии стадии присоединения протона к VI является не тригональным, а тетраэдрическим. Предположение о существовании перекрывания в **VI** орбиты атома $C_{10}$ с двойной связью, возникающей между атомами $C_1$ и $C_2$, приводит авторов к выводу, что присоединяющийся к **VI** протон входит аксиально к кетонному кольцу. Сформулировано правило, согласно которому при восстановлении системы окталона Li в $NH_3$ из двух возможных изомеров (*цис*- или *транс*-) стабильнее тот, в котором присоединяющийся атом водорода расположен аксиально по отношению к кетонному кольцу. И. Моисеев

6Ж10. **Конформация и реакционная способность. Часть I. Кинетика щелочного гидролиза метиловых эфиров циклогексанмоно- и дикарбоновых и 4-*трет*-бутилциклогексанкарбоновых кислот.** Cavell E. A. S., Chapman N. B., Johnson M. D. Conformation and reactivity. Part I. Kinetics of the alkaline hydrolysis of the methyl cyclohexane-mono- and -di-carboxylate and 4-*t*-butylcyclohexanecarboxylates. «J. Chem. Soc.», 1960, Apr., 1413—1426 (англ.).—Изучена кинетика щел. гидролиза метиловых эфиров циклогексанкарбоновой (I), *цис*- и *транс*-4-*трет*-бутилциклогексанкарбоновых (II и III) и всех циклогександикарбоновых к-т в смеси диоксан + вода (1 : 1 или 1 : 3) при 0—63°. Р-ция подчиняется ур-нию второго порядка. Теплоты активации $\Delta H$ (акт.) изменяются в пределах 9,4—13,4 *ккал/моль*, $\Delta S$ (акт.) от —29,4 до —34,0 энтр. ед. Исходя из преимущественно *Э*-расположения *трет*-$C_4H_9$-группы и на основании близости кинетич. характеристик I и III, авторы считают, что р-ция **III** дает константу скорости $k_E$ гидролиза группы $COOCH_3$ в *Э*-положении. Поскольку р-ция **II** в 17 раз медленее, чем **III**, то отношение $k_E : k_A \geqslant 17$ ($k_A$ — константа скорости аксиальной $COOCH_3$); различие реакционной способности обусловлено только энергетич. причинами [$\Delta H$ (акт.) для II на 2,6 *ккал/моль* больше, хотя абсолютная величина $\Delta S$ (акт.) меньше, чем для **III**]. В результате подробного рассмотрения с учетом кинетич., стерич. и электростатич. эффектов авторы заключают, что диметиловые эфиры *транс*-1,4-, *цис*-1,3- и *транс*-1,2-циклогександикарбоновых к-т так же, как монометиловые эфиры *транс*-1,4- и *цис*-1,3-циклогександикарбоновых к-т существуют в диэкваториальной конформации, тогда как в случае монометилового эфира *транс*-1,2-циклогександикарбоновой к-ты осуществляется равновесие между диэкваториальной и диаксиальной конформациями. В монометиловых эфирах *цис*-1,4- и *транс*-1,3-циклогександикарбоновых к-т 95% молекул имеют сильно сольватированную группу COOH в *Э*-положении. *Транс*-*трет*-бутилциклогексанкарбоновая к-та, т. пл. 174,5—175,5° (из водн. сп.) получена гидрированием *п*-$C(CH_3)_3C_6H_4COOH$ (IV) над скелетным Ni в водн. NaOH при 220° и 100 *ат*. *Цис*-*трет*-бутилциклогексанкарбоновая к-та, т. пл. 118° (из $CH_3OH$, при —80°) получена гидрированием **IV** над Pt-черныю в лед. $CH_3COOH$ при 90° и 4 *ат* или гидрированием **IV** над скелетным Ni в водн. р-ре NaOH при 170° и 70 *ат* с последующей очисткой через метиловый эфир.

А. Дулов

6Ж11. **Влияние стерических препятствий на изотопный эффект при ароматическом замещении.** Myhre Philip C. Influence of steric hindrance on the isotope effect in aromatic substitution. «Acta chem. scand.», 1960, **14**, № 1, 219—221 (англ.).—При колич. нитровании 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола (I), меченного тритием (методику см. РЖХим, 1959, № 12, 42291), в смеси $CH_3COOH + (CH_3CO)_2O$ с добавкой $H_2SO_4$ или без нее не обнаружено изотопного эффекта (ИЭ), как во всех других исследованных до настоящего времени случаях нитрования ароматич. соединений. Вывод об

$$ArH + X^{+} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \; [\,(+)\,]{<}^{X}_{H} \; \xrightarrow{k_2} ArX + H^{+}$$

отсутствии ИЭ сделан на основании определения уд. активности нитропроизводного и непрореагировавшего I при неполном завершении р-ции (80—97%). Напротив, при бромировании I с помощью $Br_2$, $AgClO_4$ и

$HClO_4$ в смеси $CH_3COOH$ + диоксан найдено $k_T k/_H$ — = ~0,1. В указанных условиях бромирование I сопровождается отщеплением одной из алкильных групп. Выходы 1-бром-2,4,6-три-*трет*-бутилбензола и 1-бром-2,5-ди-*трет*-бутилбензола (II) определены методом ИК-спектроскопии. Данные о выходах II учтены при вычислении ИЭ по эксперим. Полученные данные рассмотрены с точки зрения общепринятого механизма р-ций электрофильного замещения (см. схему), исходя из положения о том, что ИЭ обнаруживается экспериментально в тех случаях, когда $k_{-1}/k_2$ велико. Отсутствие ИЭ при нитровании I автор объясняет существованием энергетич. факторов, влияние которых превосходит влияние стерич. фактора в определении величины $k_{-1}/k_2$. Большой ИЭ при бромировании I, найденный автором, а также данные о ИЭ для других р-ций бромирования ароматич. систем приводят автора к выводу о том, что стерич. препятствия при бромировании способны сильно влиять на отношение скоростей $k_{-1}/k_2$. А. Рекашева

6Ж12. **Применение радиоактивных изотопов в исследовании механизмов реакций в органической химии.** Schmid H. Anwendung radioaktiver Isotope zum Studium von Reaktionsmechanismen in der organischen Chemia. «Chimia», 1960, 14, № 7, 248—261 (нем.).— Обзор, в котором на ряде примеров использования $C^{14}$, $Br^{82}$ и T показаны возможности и преимущества метода меченых атомов и кинетич. изотопного эффекта $C^{14}$ и T в применении к изучению механизма р-ций отщепления, перегруппировок и замещения. Рассмотрены также примеры синтеза меченых соединений и определения положения изотопа в них. Автор считает, что несмотря на широкое применение изотопного метода, используются еще не все его возможности. Этот метод будет играть важную роль и в будущем, как допускающий динамич. подход в решении ряда проблем органич. химии. А. Рекашева

6Ж13. **К вопросу о водородном изотопном эффекте при галогенировании ароматических соединений.** Вайнштейн Ф. М., Шилов Е. А., Гришин О. М. «Ж. Всес. хим. о-ва (бывш. Хим. наука и пром-сть)», 1960, 5, № 1, 119—120.—Сравнение скоростей йодирования *м*-фенолсульфокислого натрия (I) и его 2,4,6-тридейтероаналога при pH 6,4 в фосфатном буферном р-ре при 30° показало, что изотопный эффект (ИЭ) для этой р-ции 3,44, что близко к ИЭ при йодировании фенола (II) (3,97). Скорость йодирования I обратно пропорциональна $[J^-]^2$, из чего авторы делают вывод о том, что йодирующим агентом является $J^+$. Напротив, при бромировании II в водн. р-ре смесью бромной воды и HBr ИЭ отсутствует. Последнее было установлено путем бромирования смеси II и 2,4,6-тридейтеро-II (IIa) (II : IIa = 1 : 1). Р-цию проводили на 50% и определяли изотопный состав непрореагировавшего остатка. Совокупность данных об ИЭ при р-циях электрофильного замещения в ароматич. системах говорит о том, что наличие или отсутствие ИЭ зависит не только от строения промежуточного комплекса, как полагают Гровенштейн и Кильби (см. РЖХим, 1958, № 1, 446), но и от природы и структурных особенностей реагентов. При йодировании ИЭ проявляется легче, чем при бромировании. А. Рекашева

6Ж14. **Сопряженное декарбоксилирование при аутоокислении изопропилбензола в смеси с масляной-(1-$C^{14}$) кислотой.** Ерофеев Б. В., Мицкевич Н. И., Усков И. И. «Докл. АН БССР», 1960, 4, № 4, 160—163.—Изучено аутоокисление изопропилбензола (I) в смеси с масляной-(1-$C^{14}$) к-той (II) в присутствии в качестве инициатора стеарата Co. Опыты проводились в статич. установке при 80,5°. При повышении конц-ии II кол-во $CO_2$ растет, а кол-во CO остается постоянным. CO не обладает радиоактивностью, т. е. образуется не за счет COOH-группы I. Между кол-вом II и $C^{14}O_2$ наблюдается прямая пропорциональность, однако кол-во $C^{14}O_2$ составляет только часть всей $CO_2$. Кол-во поглощенного $O_2$ мало меняется в зависимости от конц-ии II и составляет 0,35—0,44 моля. Фактор индукции Шилова, представляющий собой отношение кол-ва $CO_2$ к кол-ву поглощенного $O_2$, увеличивается с ростом конц-ии II в смеси, достигая 0,096 при 75,3 мол.% II. В отсутствие $O_2$ (в среде $N_2$), а также в опытах по окислению II без I $CO_2$ и CO не образуются. Полученные данные подтверждают тот факт, что декарбоксилирование II является процессом, сопряженным с аутоокислением I. В. И. Якерсон

6Ж15. **Об образовании фенилацетона. I. Исследование обмена при пиролизе смеси ацетата-(1-$C^{14}$) лития и фенилацетата лития.** Bühler Mauricio F., Castrillon Jose P. A., Mitta Aldo E. A. Sobre la formación de la fenilacetona. I. Comprobación de una reacción de intercambio en la pirolisis de mezclas de acetato de litio-1-$C^{14}$ con fenilacetato de litio. «An. Asoc. quim. argent.», 1959, 47, № 2, 113—117 (исп.; рез. англ.).—В продуктах пиролиза (при 300—500°) эквимолярных кол-в $CH_3C^{14}OOLi$ и $C_6H_5CH_2COOLi$ образуется активный дибензилкетон, что является доказательством происходящей р-ции обмена с разрывом C—C-связей. Ф. П.

6Ж16. **Исследования в области соединений, меченых $C^{14}$ и $N^{15}$. Сообщение 10. Изучение реакций изомеризации азоксисоединений при помощи $N^{15}$.** Шемякин М. М., Майминд В. И., Вайчунайте Б. К. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 5, 866—871.— С помощью $N^{15}$ изучен механизм изомеризации азоксибензола (I) в *о*- и *п*-оксиазобензолы (*о*-II и *п*-II) в различных условиях. При действии на $C_6H_5N(O)=N^{15}C_6H_5$ (I-$N^{15}$) 83%-ной $H_2SO_4$ (8,5 суток при 22—24°, 8 мин. при 90° или 8 мин. при 150°) или $HSO_3Cl$ (в условиях, описанных ранее — В. О. Лукашевич, Т. Н. Курдюмова, Ж. общ. химии, 1948, 18, 1963) получен *п*-II, у которого изотопный состав (ИС) обоих N-атомов оказался полностью выравненным. Это выравнивание происходит в самом процессе изомеризации (а не до нее), так как ИС не вошедшего в р-цию I-$N^{15}$ не изменился, и не связано с предварительным превращением I в азобензол (III), так как добавление в реакционную среду немеченого III не приводит к уменьшению содержания $N^{15}$ в *п*-II. Таким образом, происходящее в одинаковой степени гидроксилирование обоих бензольных колец вызвано симметризацией исходной молекулы на одном из промежуточных этапов перегруппировки, возможно, напр., в результате образования промежуточного кислородсодержащего соединения оксидного характера (*A*).

$$C_6H_5\overset{+}{N}{}^{14}{=\!=}N^{15}C_6H_5 \quad (O^-) \qquad A$$

При изомеризации I-$N^{15}$ под влиянием УФ-света (облучение в 85%-ном спирте в течение 65 час.) или при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ (4 часа при 230—240°) не происходит выравнивания ИС ни в непрореагировавшем I-$N^{15}$, ни в образовавшемся *о*-II, причем в последнем повышенное содержание $N^{15}$ было обнаружено у N-атома, связанного с гидроксилированным бензольным кольцом. Следовательно, в этих условиях изомеризация не протекает через стадию образования промежуточного симметричного соединения, а гидроксилируется только бензольное кольцо, удаленное от N → O-группы. Исходный I-$N^{15}$ синтезирован аналогично известному методу (см. РЖХим, 1955, № 11, 21183) из $C_6H_5N^{15}H_2$, который конденсацией с *о*-$NO_2C_6H_4CHO$ и присоединением HCN к образовавшемуся азометину был превращен в (*о*-нитрофенил)-($N^{15}$-анилино)-ацетонитрил, выход 82%, и далее через 2-фенил-3-цианоиндазол-1-оксид-(2-$N^{15}$), выход 98%, был переведен в *о*-карбоксиазоксибензол-$N^{15}$ (IV), выход 80%. При декарбоксили-

рования IV (нагревание 6,8 *г* IV с 40 *г* Cu-стружки и 1,5 *г* $CH_3COOCu$ при 120—130° в 50 *мл* хинолина) происходит небольшое (на 9%) выравнивание ИС N-атомов образующегося I-$N^{15}$. Для определения ИС I-$N^{15}$ подвергали бромированию и последующему восстановительному расщеплению (Sn + HCl) до анилина (V) и *п*-броманилина, *о*-II и *п*-II — восстановительному расщеплению до V и соответственно *о*- и *п*-аминофенола, а IV — восстановительному расщеплению до V и антраниловой к-ты. Ароматич. амины выделяли в виде ацетильных производных и ИС N-атомов в последних определяли обычным путем (см. РЖХим, 1958, № 6, 17756). Сообщение 9 см. РЖХим, 1959, № 4, 11924. Л. Нейман

**6Ж17. Изучение гидролиза сложных эфиров с помощью меченых атомов. Часть VIII. Кислородный обмен между водой и корбоновыми кислотами.** B u n t o n C. A., J a m e s D. H., S e n i o r J. B. Tracer studies in ester hydrolysis. Part VIII. The oxygen exchange between water and carboxylic acids. «J. Chem. Soc.», 1960, Aug., 3364—3367 (англ.).—Скорость обмена атомов кислорода между $H_2O^{18}$ и $C_6H_5COOH$ (I) в присутствии $H_2SO_4$ и $HClO_4$ пропорциональна конц-ии водородных ионов. $\Delta S$(акт.) $\sim -30$ энтр. ед. Скорость обмена триметилбензойной к-ты (II) в водн. диоксане при катализе $HClO_4$ пропорциональна функции кислотности Гаммета, а $\Delta S$(акт.) $\sim +9$ энтр. ед. Эти результаты указывают, что I обменивается по бимолекулярному механизму, а II — по мономолекулярному. Часть VII см. РЖХим, 1959, № 12, 42275. Р. Кудрявцев

**6Ж18. Сольволиз *экзо*- и *эндо*-7-изопропилидендегидроборнилтозилатов.** D e P u y C. H., O g a w a I. A., M c D a n i e l s J. C. The solvolysis of *exo* and *endo*-7-isopropylidenedehydronorbornyl tosylates. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2397—2398 (англ.).—Ацетолиз *эндо*- и *экзо*-7-изопропилидендегидроборнилтозилатов (I и II) легко протекает при 30°; $k(\text{I}) = 7 \cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$, $k(\text{II}) = 6 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$. Хотя в обоих случаях имеет место образование положительного заряда на $C_{(2)}$, р-ция полностью стереоспецифична: I образует только *эндо*-ацетат, в то время как II дает только продукт перегруппировки (III). Отсюда следует, что катионный центр на $C_{(2)}$ не имеет классич. характера и что не существует равновесия между двумя гомоаллильными ионами (*А*) и (*Б*).

I, II    III    *А*    *Б*

I R=OTos, R′=H; II R=H, R′=OTos

Г. Балуева

**6Ж19. Реакции органических фосфатов. Часть III. Гидролиз диметилфосфата.** B u n t o n C. A., M h a l a M. M., O l d h a m K. G., V e r n o n C. A. The reactions of organic phosphates. Part III. The hydrolysis of dimethyl phosphate. «J. Chem. Soc.», 1960, Aug., 3293—3301 (англ.).—Измерена скорость гидролиза диметилфосфата (I) в присутствии $HClO_4$ при 100°, в широком интервале кислотности (от pH 5 до 5 *М* р-ра $HClO_4$). В отличие от ранее исследованного монометилфосфата, реагирующего главным образом в виде моноаниона (см. часть II, РЖХим, 1959, № 11, 38501), I, в р-рах с pH $> 0{,}72$, гидролизуется в виде нейтр. частицы. Опыты с $H_2O^{18}$ показали, что р-ция проходит в основном (на 78%) с расщеплением связи C—O и только на 20% с разрывом связи P—O, причем в обоих случаях наиболее вероятен бимолекулярный механизм р-ции. В сильно кислых р-рах (1—5 *М* $HClO_4$), в условиях постоянства ионной силы р-ра, скорость гидролиза линейно возрастает с возрастанием конц-ии к-ты. Опытами с $H_2O^{18}$ установлено, что в 5 *М* $HClO_4$ гидролиз I протекает с разрывом связей C—O и P—O в отношении 0,86 : 0,14. Механизм гидролиза I в сильнокислых средах, по-видимому, заключается в нуклеофильной атаке молекулы воды на C- или P-атом сопряженной с I к-ты. Найдены следующие значения p*K* I при указанных т-рах: 0°, 0,62; 25°, 0,76; 50°, 1,00; 100° (экстраполяция), 1,60. Г. Балуева

**6Ж20. Алкилирование конечных метильных групп ацетилацетона и других β-дикетонов через дикарбанионы.** M e y e r R o b e r t B., H a u s e r C h a r l e s R. Alkylations of acetylacetone and certain other β-diketones at the terminal methyl group through dicarbanions. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 2, 158—163 (англ.).—Изучена следующая р-ция: $CH_3COCH_2COCH_3$ (I) + + ($2KNH_2$ в жидком $NH_3$) $\rightarrow CH_3COC^{-}HCOC^{-}H_2$ (*А*); *А* + RX(+ $NH_4Cl$) $\rightarrow CH_3COCH_2COCH_2R$ (**Ia**). В качестве RX изучены $C_6H_5CH_2Cl$ (II), $CH_2{=}CHCH_2Br$, *н*-$C_4H_9Br$, *н*-$C_7H_{15}Br$, *н*-$C_8H_{17}Br$ (III) и *изо*-$C_3H_7Br$. Выходы соответствующих **Ia** 60—77%, за исключением **Ia** (R = *изо*-$C_3H_7$) (27%). Р-ция с *трет*-$C_4H_9Cl$ не идет. Структура **Ia** (R = $CH_2CH{=}CH_2$) подтверждена встречным синтезом из аллилацетона и этилацетата. При алкилировании I действием II промежуточный дикарбанион образуется также в случае замены $KNH_2$ на $NaNH_2$, но не на $LiNH_2$. При проведении р-ции в кипящем эфире выходы Ia существенно снижаются. При алкилировании Ia образуется $RCH_2COCH_2COCH_2R'$ (**IV**), вероятно, через $RCH_2COC^{-}HCOC^{-}H_2$. Синтезированы **IV** (R = = $C_6H_5CH_2$, R′ = *н*-$C_4H_9$) (**IVa**) и **IV** (R = R′ = *н*-$C_8H_{17}$) (**IVб**). Последний получен также наряду с **Ia** (R = *н*-$C_8H_{17}$) из I и III при сокращении времени прибавления III в 25 раз. **IVб** при щел. расщеплении превращается в смесь $CH_3(CH_2)_8COOH$ и $CH_3CO(CH_2)_8CH_3$. Структура **IVa** подтверждена встречным синтезом: $CH_3(CH_2)_4COCH_3 + NaNH_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_4COCH_2Na$ и р-цией последнего с $C_6H_5CH_2CH_2COOCH_3$. В указанных условиях $C_6H_5CH_2CH_2Cl$ и $(C_6H_5)_2CHCl$ не алкилируют I. Первый превращается в стирол в результате отщепления HCl под действием карбаниона; второй претерпевает аутоконденсацию, сопровождающуюся β-отщеплением HCl: $CH_3COC^{-}HCOC^{-}H_2 + (C_6H_5)_2CHCl \rightarrow CH_3COC^{-}HCOCH_3 + (C_6H_5)_2C^{-}Cl$; $(C_6H_5)_2C^{-}Cl + (C_6H_5)_2CHCl \rightarrow$ $\rightarrow (C_6H_5)_2CHCCl(C_6H_5)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2$. При взаимодействии *о*-$CH_3COC_6H_4OH$ с 1 *экв* II в указанных условиях вместо ожидаемого монопроизводного образуется *о*-$OHC_6H_4COCH(CH_2C_6H_5)_2$ (V), выход 70%, т. пл. 73—73,5°, вероятно, с возникновением промежуточного *о*-$C^{-}H_2COC_6H_4O^{-}$. Использование 2 *экв* II снижает выход VI до 23%. Структура V подтверждена превращением его в O-метильное производное, которое синтезировано также по схеме: $(C_6H_5OCH_3)_2Cd + (C_6H_5CH_2)_2CHCOCl \rightarrow$ *о*-$CH_3OC_6H_4COCH(CH_2C_6H_5)_2$, выход 79%, т. кип. 193—195°/0,2 *мм*, $n^{26}D$ 1,4900. Сняты ИК-спектры полученных в-в. При р-ции 0,1 моля динатрий-I в 300 *мл* жидкого $NH_3$ с 0,1 моля III (в 20 *мл* абс. эфира, 1 час.), получены **Ia** [(R = *н*-$C_8H_{17}$), выход 49%, т. кип. 155—160°/16 *мм*, Cu-соль **Ia** (R = $CH_2CH{=}CH_2$), т. пл. 163—163,5° (из $CH_3OH$)] и **IVб**, выход 27%, т. пл. 39—39,5° (из бзл.-лигр.); Cu-соль, т. пл. 109,5—110°. Р-цией 0,05 моля **Ia** (*R* = $C_6H_5CH_2$) в р-ре 0,1 моля $KNH_2$ в 300 *мл* жидкого $NH_3$ с 0,05 моля *н*-$C_4H_9Br$ получен **IVa**, выход 67%, т. кип. 146°/1 *мм*; Cu-соль, т. пл. 124—124,5° (из $CH_3OH$). К. Вацуро

**6Ж21. Сравнительное кинетическое исследование активирования метиленовых групп кислород- и серусодержащими группировками. Кинетика присоединения по Михаэлю.** S c h m i d t U l r i c h, K u b i t z e k H a r r y. Vergleichende kinetische Untersuchungen zur Aktivierung der Methylengruppe durch sauerstoff- und schwefelhaltige Gruppen. Die Kinetik der Michael-Addition. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 4, 866—872 (нем.).—Для выяснения влияния эфирных и тиоэфирных группировок на соседние метиленовые группы изучена

кинетика цианэтилирования акрилонитрилом (I) замещ. малонового и тиолмалонового эфиров в присутствии каталитич. кол-в *н*-$C_4H_9OK$ (II) в смеси *трет*-$C_4H_9OH$/диоксан (10 : 1) при 15—30°. Отсутствие влаги устраняло возможное омыление эфиров и уменьшение конц-ии катализатора. Чтобы исключить побочные р-ции моноцианэтилированного продукта со второй молекулой I, использовали диэтиловый эфир *н*-бутилмалоновой к-ты (III), диэтиловый эфир *н*-бутилмонотиолмалоновой к-ты (IV), диэтиловый эфир *н*-бутилдитиолмалоновой к-ты (V), а также динитрил *н*-бутилмалоновой к-ты (VI), *н*-бутилциануксусный эфир (VII) и *н*-бутилацетоуксусный эфир (VIII). При низкой конц-ии II ($3 \cdot 10^{-4}$ *M*) I взаимодействует с *трет*-$C_4H_9OH$ значительно медленнее, чем с эфирами VI, III и VII, тогда как при высокой конц-ии II ($2 \cdot 10^{-2}$ *M*) I присоединяется быстрее к $C_4H_9OH$ чем к метиленовому компоненту (напр., V). На примере цианэтилирования III (конц-ия II постоянна) показано, что скорость его взаимодействия с I зависит только от конц-ии I и не зависит от концентрации III, т. е. р-ция является псевдомономолекулярной и ее скорость выражается ур-нием: $v = k_1$ [I], где $k_1 = k_2$ [II] (эфф.), причем [II] (эфф.) < [II] (стех.), где [II] (эфф.) и [II] (стех.) — эффективная и стехиометрич. конц-ия катализатора. Авторы считают, что либо часть II расходуется в побочных р-циях, либо цианэтилирование требует различные миним. конц-ии катализатора в зависимости от заместителей в метиленовых соединениях. *E*(акт.) цианэтилирования для всех исследованных соединений одинакова (10 ± 0,7 *ккал/моль*) (без учета зависимости [II] (эфф.) от т-ры). поэтому различие в реакционной способности III—VIII, по мнению авторов, связаны с изменениями в энтропийном члене выражения для свободной энергии. Постоянство *E*(акт.) авторы связывают с протеканием одного, общего для всех случаев, процесса активирования I. Это согласуется с общепринятой схемой р-ции цианэтилирования, по которой скорость р-ции определяется взаимодействием I — электрофильного компонента, с карбанионом, образовавшимся путем отщепления протона от метиленового компонента. Значения $k_2$, определенные при стехиометрич. конц-иях II, дают следующий ряд активности изученных соединений в р-ции цианэтилирования: VI > III > VII > IV > VIII > V. Уменьшение реакционной способности в приведенном ряду (и, следовательно, уменьшение в той же последовательности нуклеофильного характера образующихся в р-ции карбанионов) не полностью соответствует ряду возрастания кислотности (VI < VIII < VII), но хорошо согласуется с рядом возрастания кислотности в эфирах (III < IV < V). Р-цией 48 *г* амида α-цианкапроновой к-ты с 29 *г* $PCl_5$ при > 100° получен VI, выход 62%, т. кип. 46—48°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4292. Р-цией моноэтилового эфира бутилмалоновой к-ты с $PCl_5$ и затем с $C_2H_5SH$ в присутствии пиридина получен IV, выход 77%, т. кип. 90—91°/0,8 *мм*, $n^{26}D$ 1,4608. Р-цией бутилмалонилхлорида с $C_2H_5SH$ получен V, выход 38%, т. кип. 97—98°/0,05 *мм*, $n^{21}D$ 1,5010. При цианэтилировании III—VIII выделены следующие продукты [приведены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD* (т-ра в °С)]: *н*-бутил-(2-цианэтил)-циануксусный эфир, 70, 114—116/0,02, 1,4488 (22); α-*н*-бутил-α-(2-цианэтил)-ацетоуксусный эфир, 62, 138—140/0,2, 1,4530 (20); диэтиловый эфир *н*-бутил-(2-цианэтил)-монотиомалоновой к-ты, 84, 125—128/0,02, 1,4760 (23); диэтиловый эфир *н*-бутил-(2-дианэтил)-дитиомалоновой к-ты, 60, 166—168/0,1, 1,5159 (17,5); динитрил *н*-бутил-(2-цианэтил)-малоновой к-ты, 65, —, т. пл. 55,5° (из сп.). С. Басс

**6Ж22. Синтез азотсодержащих кетонов. X. Механизм ацилирования пиридиновых производных.** Levine Robert, Raynolds Stuart. The synthesis of nitrogen-containing ketones. X. The mechanism of the acylation of pyridine derivatives. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 4, 530—537 (англ.).—Предложен механизм ацилирования 2-$C_5H_4NCH_2R$ (**Ia, б**, где **а** R = H и **б** $C_6H_5$) посредством $R'COOC_2H_5$ (**IIa—г**, где **а** R' = $CH_3$, **б** $C_2H_5$, **в** *изо*-$C_3H_7$ и **г** $C_6H_5$) в присутствии щел. конденсирующего агента (BM). В качестве ВМ использованы $C_6H_5$-Na (III), $C_6H_5Li$ (IV), (*изо*-$C_3H_7$)$_2$NNa (V) и (*изо*-$C_3H_7$)$_2$NLi (VI). Конечными продуктами р-ции являются кетон 2-$C_5H_4NCHR(COR')$ (VII) и карбинол (2-$C_5H_4NCHR)_2C(OH)R'$ (VIII). На первой стадии р-ции I + BM образуется $(2\text{-}C_5H_4NCHR)^-M^+$ (IX) + HB. При взаимодействии IX и II образуется аддукт (X), который с анионом IX реагирует в двух направлениях: либо отщепляет спирт с образованием енольного производного (XI), либо замещает этоксидный ион на анион IX с образованием металлич. производного (XII). Из XI получается VII, а из XII образуется VIII. При р-ции VII (R' = $C_2H_5$) с I в присутствии III или IV получены VIII (R' = $C_2H_5$). Приведены R в VII, ВМ, молярные соотношения III или IV к I и к VII, р-ритель, т-ра р-ции в °С, выход VIII в %, процент возвращенного VII: H, III, 1 : 1 : 1, $C_6H_6$, 5, 13, 81; H, III, 2 : 2 : 1, $C_6H_6$, 5, 23, 73; $C_6H_5$, IV, 1 : 1 : 1, эфир, 35, 0, 73; $C_6H_5$, IV, 2 : 2 : 1, эфир, 35, 3, 94. Низкий выход VIII указывает на то, что его образование в р-ции I и II не происходит непосредственно из VII. Соотношение VII/VIII увеличивается с увеличением стерич. препятствий у R'. Изучено также влияние заместителей в кольце пиридина, молярного соотношения реагентов, влияние р-рителей, влияние перехода от IIа—в к IIг и типа ВМ. Для образования VIII необходимо, чтобы анион IX обладал достаточной нуклеофильностью для преодоления энергетич. барьера в р-ции замещения. Этому может способствовать подбор р-рителя. Необходимо, чтобы р-ция образования VII была достаточно медленной и чтобы внутренний комплекс X не был слишком стабилен для последующей атаки аниона IX. Для р-ции I с II приведены I, II, ВМ, р-ритель, т-ра р-ции в °С, выход VIII в %, т. кип. °С/*мм* (использовано соотношение I : BM : II = 2 : 2 : 1), выход в %, т. кип. в °С/*мм* для пикрата: **а, а, III**, $C_6H_6$, 5, 59, 75—78/2, 28, 148—152/2, 134—135, дипикрат, т. пл. 213—214°; **а, б, III**, $C_6H_6$, 5, 55, 83—86/2, 33, 153—156/1, т. пл. 143,2—143,6, дипикрат, т. пл. 193,5—195°; **а, б, V**, $C_6H_6$, 5, 48, 73—75/0,77, 22, 135—140/0,68; **а, б, IV**, эфир, 35, 62, —, 12, —; **а, б, VI**, эфир, 35, 62, —, 2, —; **а, б, IV**, $C_6H_6$, 5, 64, —, 4, —; **а, б, III**, эфир, 35, 34, —, 24, —; **а, г, III**, $C_6H_6$, 5, 80, 148—155/2, 0, —; **а, г, IV**, эфир, 35, 80, —, 0, —; **б, а, IV**, эфир, 35, 93, 145—150/2, 74, —, —, т. пл. 133,8—134,5°, 0, —; **б, б, IV**, эфир, 35, 22, 128—132/0,28, т. пл. 76—78° (сп.), 60, —, т. пл. 117,5—119,2°, т. пл. 146—147° (из сп.), пикрат, т. пл. 133—133,5° (из сп.); **б, б, V**, $C_6H_6$, 5, 82, —, 0, —; **б, б, III**, $C_6H_6$, 5, 81, —, 0, —; **б, б, VI**, эфир, 35, 54, —, 37, —; **б, б, IV**, $C_6H_6$, 5, 64, —, 0, —; **б, б, III**, эфир, 35, 68, —, 0, —; **б, в, IV**, эфир, 35, 81, 133—135/0,30, 0, —; **б, г, IV**, эфир, 35, 60, 190—195/0,5, т. пл. 125—125,7° (из петр. эф.), 16, —, т. пл. 137,8—138,8°; **б, г, III**, $C_6H_6$, 5, 62, 180—185/0,25, 0, —; **б, г, V**, $C_6H_6$, 5, 82, —, 0, —. Сообщение IX см. РЖХим, 1961, 5Ж196. С. Иоффе

**6Ж23. О механизме действия тиамина. VI. 2-ацетилтиазолиевые соли в качестве «активных ацетатов».** Breslow Ronald, McNelis Edward. On the mechanism of thiamine action. VI. 2-acetylthiazolium salts as «active acetate». «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 9, 2394—2395 (англ.).—Для подтверждения пред-

ложенного ранее механизма биохимического действия тиамина (РЖХим, 1959, № 16, 57044), согласно которому 2-ацетилтиамин способен ацетилировать $H_3PO_4$, приведены доказательства кинетич. лабильности 2-ацетилтиазолиевых солей и их производных. Так, 2-(α-этилендиоксиэтил)-4-метилтиазол (I) (т. кип. 64°/0,15 *мм*, $n^{25}D$ 1,5170), полученный из 2-ацетил-4-метилтиазола (II) и этиленгликоля, реагирует с алкилбромидами. Четвертичная бензилбромидная соль I (выход 80%, т. пл. 166—167°) получена при р-ции (2 дня, ~20°) в р-ре 47%-ного HBr. Вторым продуктом р-ции оказался бромид 3-бензил-4-метилтиазолия. По-видимому, промежуточная 2-ацетилтиазолиевая соль этого кеталя дезацетилируется средой. Еще менее стабильным оказался нитрат 3,4-диметил-2-(α-оксиэтилтиазолия) (III), т. пл. 133—134°. При окислении III *трет*-бутилгипохлоритом в $CH_3NO_2$ с последующим осаждением тиазолиевой соли эфиром получена смесь, ИК- и УФ-спектр которой (в диметоксиэтане) указывает на присутствие соответствующей 2-ацетилтиазолиевой соли (IV). Линия (около 300 *мμ*), характерная для IV, отсутствует, если спектр снимать в воде или $CH_3OH$. На основании изменения ИК-спектра сделан вывод, что в $CH_3OH$ происходит отщепление $CH_3CO$-группы от образовавшегося IV и ацетилирование $CH_3OH$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 4, 13279.
В. Райгородская

6Ж24. **Исследование реакций простых арилглицидных эфиров с ароматическими аминами.** Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 1, 115—118.—Изучена кинетика р-ций между глицидными эфирами (ГЭ) фенолов и ароматич. аминами (АРА). Модельные соединения ГЭ фенола (I), *экзо*-(диметилфенил)-*n*-крезола, *n*-*трет*-бутилфенола и *о*-крезола, вводились в р-цию с АРА в различных р-рителях при различных молярных соотношениях, конц-иях и т-рах. Порядок р-ции I с АРА близок ко второму; температурный коэф. составляет 1,6—2; *E*(акт.) сравнительно невысока (от 8000 до 16700 *кал/моль*). На скорость р-ции существенное значение оказывает величина константы диссоциации АРА: при $K < 7{,}5 \cdot 10^{-11}$ р-ция не идет. На скорость р-ции влияет также заместитель в ядре АРА и его расположение. При р-ции анилина с различными ГЭ скорость р-ции и *E*(акт.) примерно одинаковы и несколько повышаются для I. Большое влияние на скорость р-ции имеет характер р-рителя. Продуктами р-ции (ПР) в молярном отношении ГЭ: АРА = 1 : 1 оказываются ArNHR или ArNHR' [везде $R = CH_2CHOHCH_2OC_6H_5$, $R' = CH_2CHOHCH_2OC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_5$]; при отношении 2 : 1 ПР являются $ArNR_2$ или $ArNR_2'$. Приводятся ПР при отношении 1 : 1, его т. пл. в °С, ПР при отношении 2 : 1, его т. пл. в °С: $C_6H_5NHR$, 54—55, $C_6H_5NR_2$, 81,2—81,3; 2-$CH_3C_6H_4NHR$, 51—52, 2-$CH_3C_6H_4NR_2$,— (смола); 4-$CH_3C_6H_4NHR$, 91—91,2, 4-$CH_3C_6H_4NR_2$, 99,7—99,8; 4-$CH_3OC_6H_4NHR$, 72—72,5, 4-$CH_3OC_6H_4NR_2$, 73; $C_6H_5NHR'$, 121—121,5, $C_6H_5NR_2'$, 120,5—121; 4-$CH_3C_6H_4NHR'$, 102,5—103, 4-$CH_3C_6H_4NR_2'$, 100,5—101; 4-$CH_3OC_6H_4NHR'$, 74, 4-$CH_3OC_6H_4NR_2'$, 114; 2-$CH_3OC_6H_4NHR'$, —, 2-$CH_3OC_6H_4NR_2'$, 101. При р-ции *м*-$C_6H_4(NH_2)_2$ с I при отношении 4 : 1 получается *м*-$C_6H_4(NR_2)_2$, т. пл. 126—127°.
В. Скородумов

6Ж25. **К механизму реакции конденсации формальдегида.** Breslow Ronald. On the mechanism of the formose reaction. «Tetrahedron Letters», 1959, № 21, 22—26 (англ.).—Предложен механизм образования сахаров из $CH_2O$ под действием слабых щелочей. В соответствии с кинетич. данными, указывающими на автокаталитич. характер этой р-ции предполагается, что имеют место два процесса: 1) медленная конденсация молекул $CH_2O$, приводящая к $HOCH_2CHO$ (I) и 2) быстрая р-ция, катализируемая I, при которой $CH_2O$ конденсируется со второй молекулой I. Последний процесс состоит из следующих стадий: $CH_2O$ + I → $HOCH_2CH(OH)CHO$ (II); II ⇄ $HOCH_2COCH_2OH$ (III); $CH_2O$ + III → $HOCH_2CH(OH)COCH_2OH$ ⇄ $HOCH_2CH(OH)CH(OH)CHO$ → 2I. Таутомерное превращение II в III протекает через соответствующий енол. Определяющей является стадия таутомеризаций кетотетрозы в альдотетрозу. Предложенный механизм согласуется с тем, что добавки I, II или III приводят к исчезновению индукционного периода р-ции, но не влияют на скорость быстрого процесса. Прибавление каталитич. кол-в $C_6H_5COCH_2OH$ (IV) не только уничтожает индукционный период, но и убыстряет процесс в целом, так как IV заменяет I в р-ции конденсации, а последняя с IV идет быстрее, чем с I. Другие катализаторы, напр., бензоин, не функционируют вместо I, а лишь ускоряют возникновение первой молекулы I. Зависимость скорости изученной р-ции от иона металла объясняется стимулирующим эффектом образования внутрикомплексных циклов ионами ендиолов, которые промежуточно образуются в процессе таутомеризации. Функция I в рассматриваемом случае аналогична таковой $CN^-$ в бензоиновой конденсации.
К. Вацуро

6Ж26. **Конденсация дифенилкетимина с аминофенолами. Сообщение 2. Кинетическое изучение.** Souil François. Condensation de la diphénylcétimine et des aminophénols. Deuxième mémoire. étude cinétique. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 4, 614—617 (франц.).—Изучена кинетика конденсации дифенилкетимина (I) с *о*-, *м* и *n*-аминофенолом (II) при 70—140°. За течением р-ции следили по выделению $NH_3$, который нейтрализовали к-той. Показано, что конденсация является р-цией нулевого порядка. *E*(акт.) в *ккал/моль* равны: для *о*-II 17,4, *м*-II 15,6, *n*-II 13,6. Реакционная способность группы $NH_2$ возрастает в присутствии группы OH и тем больше, чем ближе расположены эти две группы. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 18, 73381.
Т. Мелентьева

6Ж27. **Кинетика нитрования фенола в этилнитрате.** Славинская Р. А. «Уч. зап. Казахск. ун-та», 1958, 44, 47—50.—При нитровании фенола (I) безводн. $HNO_3$ в этилнитрате (II) при конц-ии $HNO_3$ от 8,6 до 0,9% выход *о*-нитро-I (III) почти постоянный, выход *n*-нитро-I (IV) растет при уменьшении конц-ии до 0,9%, потом падает, выход 2,4-динитро-I (V) уменьшается сначала медленно, потом быстро. Для подтверждения последовательного механизма р-ции образования V из IV изучена кинетика этой р-ции при конц-ии $HNO_3$ 8,2%. Кинетич. кривые подтверждают, что в условиях р-ции образование V происходит только за счет нитрования IV, а III в р-цию не вступает.
А. Высокосов

6Ж28. **Механизм нитрования ароматических соединений с помощью эфиров азотной кислоты и многоатомных спиртов. II. Нитрование бензола нитроглицерином в кислой среде.** Ropuszyński Stanisław. Mechanizm nitrowania związków aromatycznych za pomocą estrów kwasu azotowego i wielowodorotlenowych alkoholi. II. Nitrowanie benzenu za pomocą nitrogliceryny w środowisku kwaśnym. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 133—139 (польск.; рез. русск., англ.).—Проведено нитрование $C_6H_6$ нитроглицерином при 20° в среде разб. $H_2SO_4$, 60%-ной $HClO_4$, $H_3PO_4$ (при 40°—90°), лед. $CH_3COOH$ и $(CH_3CO)_2O$. Показано, что выход $C_6H_5NO_2$ (I) понижается с понижением силы к-ты (для разных к-т) и повышается с повышением конц-ии к-ты (для данной к-ты — на примере $H_2SO_4$). Ниже перечислены: к-та, выход I в %: $H_2SO_4$, 20—86 (в зависимости от конц-ии к-ты); $HClO_4$, 73,2; $H_3PO_4$, 10,7; $CH_3COOH$, 0; $(CH_3CO)_2O$, 0. На основании этих данных, а также опираясь на отрицательные результаты опытов переэтерификации $CH_3OH$ и $C_2H_5OH$ нитроглицерином автор делает вывод о том, что $NO_2^+$ отщепляется от самой молекулы нитроглицерина, а не от $HNO_3$,

образующейся в результате гидролиза последнего. Сообщение I см. реф. 5Ж22. А. Гриб

6Ж29. **Механизм реакции азид — нитрит. Часть IV.** Stedman G. Mechanism of the azide — nitrite reaction. Part IV. «J. Chem. Soc.», 1960, Apr., 1702—1709 (англ.).—Изучена кинетика р-ции $HNO_2$ с $HN_3$ в ацетатном буфере. Скорость р-ции пропорциональна конц-ии ионов $NO_2^-$, квадрату конц-ии ионов $H^+$ и конц-ии ионов $N_3^-$ в степени $x$, где $0 < x < 1$, а также приблизительно пропорциональна конц-ии ионов $CH_3COO^-$. Эти результаты интерпретированы с точки зрения промежуточного образования $CH_3COONO$ (I) по схеме: $CH_3COO^- + H_2NO_2^+ \rightleftarrows H_2O + \mathbf{I}$; $\mathbf{I} + N_3^{2-} \rightarrow CH_3COO^- + N_3NO \rightarrow N_2 + N_2O$. В более щел. буфере, где конц-ия $N_3^-$ велика, равновесие сдвинуто вправо и скорость р-ции равна скорости образования **I**, то есть $x = 0$. В более кислом буфере конц-ия $N_3^-$ недостаточна и $x$ приближается к 1. Образовавшийся I реагирует, кроме того, и с $NO_2^-$ по схеме: $\mathbf{I} + NO_2^- \rightarrow CH_3COO^- + N_2O_3$; $N_2O_3 + N_3^- \rightarrow NO_2^- + N_3NO \rightarrow N_2 + N_2O$, причем скорость образования $N_2O_3$ в зависимости от условий составляет от 15 до 50% от общей скорости р-ции $HNO_2$ с $HN_3$. Небольшое отклонение скорости р-ции от пропорциональности конц-ии $CH_3COO^-$ — объяснено тем, что в незначительной степени имеют место еще 2 процесса (ср. часть I—III РЖХим, 1960, № 12, 46184): 1) $N_3^- + H_2NO_2^+ \rightarrow H_2O + N_3NO \rightarrow N_2 + N_2O$ и 2) $NO_2^- + H_2NO_2^+ \rightarrow H_2O + N_2O_3$; $N_2O_3 + N_3^- \rightarrow NO_2^- + N_3NO \rightarrow N_2 + N_2O$. Константа скорости ($k$) образования I при 0°, вычисленная экстраполированием значений $k$, полученных при более низких конц-иях $N_3^-$, составляет $\sim 2{,}2 \cdot 10^3$ *л*$^2$моль$^{-2}$ сек$^{-1}$; эта величина согласуется со значениями $k$ для других случаев атаки нуклеофильными анионами иона $H_2NO_2^+$. Изучена также кинетика диазотирования анилина в ацетатном буфере при 0° (ср. РЖХим, 1958, № 24, 81486; 1959, № 22, 78505); при конц-иях 0,0005—0,0016 моля эта р-ция является р-цией второго порядка по $NO_2^-$. Л. Нейман

6Ж30. **Механизм образования красителей в цветной фотографии. VII. Промежуточные основания при дезаминировании хинондиаминов.** Tong L. K. J., Glesmann M. Carolyn, Bent R. L. The mechanism of dye formation in color photography. VII. Intermediate bases in the deamination of quinonediimines. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 8, 1988—1996 (англ.).—В аппарате с форсуночными смесителями в непрерывном потоке исследованы скорости р-ции дезаминирования (РД) при различных pH ряда цветных проявляющих в-в производных N,N-диалкил-*n*-фенилендиамина (I) общей ф-лы $H_2N{-}C_6H_3R{-}NR'R''$-*n*, где $R = H$, $CH_3$, $C_2H_4OH$, $OCH_3$, Cl, $R'$ и $R'' = H$, $C_2H_5$, $C_2H_4OH$, $C_2H_4OCH_3$, $C_2H_4COO^-$, $C_2H_4SO_3^-$, $C_2H_4NHCOCH_3$, $C_2H_4NHSO_2CH_3$,

(A)

имеющей место при окислении I с $K_3F(CN)_6$ до стадии хинондииминов (II) (Методику см. сообщение VI, РЖХим, 1958, № 22, 75154). В некоторых случаях измеряли УФ-спектр поглощения смеси через 0,8 сек. после смешения, т. е. измеряли спектры мгновенно образующихся II, λ(макс.) 300 *мμ* в щел. р-рах, находящегося в равновесии с основанием II ($II \cdot OH^-$), образующемся из II путем присоединения OH (поглощает короче 275 *мμ*). Кинетич. данные показывают, что РД протекает как р-ция 1-го порядка и стадией, определяющей скорость процесса, является диспропорционирование $II \cdot OH^- \rightarrow I$ + хинонмоноимин ($o$-$C_6H_4{=}NH$). Для большинства I скорость РД прямо пропорциональна конц-ии $OH^-$, но в случае I, в которых $R'$ или $R'$ и $R'' = C_2H_4OH$, с повышением pH достигается некоторая предельная скорость. Этот факт объясняется образованием внутримолекулярных водородных связей, дающих кольцевые системы типа (*A*), стабилизирующие $II \cdot OH^-$. В р-ции сочетания с цветными компонентами участвует только II; $II \cdot OH^-$ не участвует. Из соответствующих производных анилина получены некоторые новые I (в дальнейшем последовательно указываются значения R, R′ и R″). 100 *г* 3-метил-N-этил-N-β-хлорэтиланилина и 500 *мл* сухого пиридина кипятят 70 час. и осаждают ацетоном, затем смесью ацетона с эфиром и, наконец, эфиром осаждают хлорид 3-метил-N-этил-N-(β-этилпиридиний)-анилина (III), выход 94%, т. пл. 72—73° (из сп.). К охлажденному р-ру 75 *г* **III** в смеси 128 *мл* конц. HCl и 120 *мл* воды прибавляют 19,5 *г* $NaNO_2$ в 75 *мл* воды. Через 15 мин. прибавляют 1,5 *л* спирта фильтрат упаривают в вакууме и снова осаждают NaCl 800 *мл* спирта. Прибавлением 800 *мл* ацетона осаждают хлоргидрат 3-метил-4-нитрозо-N-этил-N-(β-этилпиридинийхлорид)-анилина (**IV**), выход 67%, т. разл. > 140° (из сп.+ ацетон + конц. HCl). 10 *г* **IV** в 150 *мл* абс. спирта и 2 *мл* конц. HCl гидрируют на Pd/C, прибавляют 50 *мл* воды, фильтруют, упаривают в вакууме, и вновь упаривают со спиртом, выход хлоргидрата I ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $R'' = C_2H_4{+}NC_5H_5$) 70% (из сп.-эф.). Аналогично из 4-нитрозо-N-этил-N-(γ-сульфоэтил)-анилина получен **I** ($R = H$, $R' = C_2H_5$, $R'' = \beta$-$C_2H_4SO_3^-$), т. пл. 268—269° (погружение при 260°). Смесь 3,93 *г* 3-метил-N-этиланилина и 3,55 *г* сультона 3-оксипропансульфокислоты в 50 *мл* абс. $C_6H_6$ кипятят 8 час., выход 3-метил-N-этил-N-(γ-сульфопропил)-анилина (**V**) 70%. **V** нитрозируют, р-р нейтрализуют NaOH и гидрируют на Pd/C, полученный **I** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $R'' = \gamma$-$C_3H_6SO_3^-$) нагреванием с 50 *мл* конц. HCl переводят в хлоргидрат, выход 45%. Сочетанием 3-метил-N-этил-N-карбэтоксиметиланилином с диазотированным 2,5-дихлоранилином получен 3-метил-4-(2′,5′-дихлорфенилазо)-N-этил-N-карбэтоксиметиланилин (**VI**), выход 78,5%, т. пл. 152,5—153,5°. 7,88 *г* **VI** в 200 *мл* безводн. спирта гидрируют над скелетным Ni, к фильтрату добавляют 1 *г-экв* конц. HCl, упаривают досуха, остаток растворяют в горячем ацетоне и эфиром осаждают **I** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $R'' = CH_2COOC_2H_5$) (**Ia**), выход 70%, т. пл. 171,5—173,5° (разл.; погружение при 160°). При гидролизе **Ia** кипячением 7 час. с 20 *мл* конц. HCl и 55 *мл* воды образуется смесь моно- и дихлоргидратов I ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $R'' = COOH$), т. пл. 150°, выход 82%. 107 *г* *м*-толуидина, 334 *г* $CH_2Br$-$COOC_2H_5$, 184,5 *г* $NaHCO_3$ в 1,2 *л* спирта и 500 *мл* воды кипятят 60 час., отгоняют спирт и масло экстрагируют эфиром, выход 3-метил-N,N-*бис*-(карбэтоксиметил)-анилина (**VII**) 27,5%, т. кип. 135—143°/1 *мм*. Сочетанием с диазотированным 2,5-дихлоранилином получают 3-метил-4-(2′,5′-дихлорфенилазо)-N,N-*бис*-(карбэтоксиметил)-анилин (**VIII**), выход 32,5%, т. пл. 118—119,5°. Гидрированием **VIII** получают смесь моно- и дихлоргидратов I. ($R = CH_3$, $R' = CH_2COOC_2H_5$, $R'' = CH_2COOC_2H_5$) (**Iб**), т. пл. 162—166°. Гидролизом **Iб** получают смесь моно- и дихлоргидратов **I** ($R = CH_3$, $R' = CH_2COOH$, $R'' = CH_2COOH$), т. разл. 135°. N,N-*бис*-(β-оксиэтил)-4-нитроанилин гидрируют над Pd/C до I ($R = H$, $R' = C_2H_4OH$, $R'' = C_2H_4OH$), выход 76%, т. кип. 201—205°/1 *мм*, т. пл. 87—88°; сульфат, т. пл. 172—173°. Гидрированием 3-метил-4-нитрозо-N,N-*бис*-(β-оксиэтил)-анилина (т. пл. 109—110°) над Pd/C получают **I** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_4OH$, $R'' = C_2H_4OH$), выход 56%, т. пл. 113—114° (из $CH_3CN$ затем из сп.). 100 *г* 3,5-диметиланилина и 88,1 *г* окиси этилена нагревают 16 час. при 150° и экстрагируют спиртом 3,5-диметил-N,N-*бис*-(β-оксиэтил)-анилин (**IX**), выход 56%, т. пл. 103—104° (из бзл.-бзн.), т. кип. 160—172°/3 *мм*. Нитрозированием **IX** получают 3,5-диметил-4-

нитрозо-N,N-*бис*-(β-оксиэтил)-анилин (X), т. пл. 150—152°. Восстановлением X над Pd/C получают 4-амино-N,N-*бис*-(β-оксиэтил)-3,5-диметиланилин, выход 78%, т. пл. 110—112° (из воды). Смесь 135 *г* N-этил-*м*-толуидина и 139 *г* $BrCH_2CH_2CH_2OH$ в 800 *мл* спирта и 250 *мл* воды кипятят 60 час., упаривают и получают N-этил-N-(γ-оксипропил)-*м*-толуидин (XI), выход 67%, т. кип. 176—180°/15 *мм*. Сочетанием XI с диазотированным 2,5-дихлоранилином получают 3-метил-4-(2′,5′-дихлорфенилазо)-N-этил-N-(γ- оксипропил)-анилин (XII), выход 50,5%, т. пл. 92—94° (из $CH_3CN$). Восстановлением XII над скелетным Ni получают I ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $R'' = \gamma\text{-}C_3H_6OH$), выход 56%, т. кип. 149—152°/1 *мм*; сульфат т. пл. 155—156°. 50 *г* 3-оксипиперидина и 39,8 *г* *n*-нитрохлорбензола нагревают 5,5 часа при ~100°, выход N-(4′-нитрофенил)-3-оксипиперидина (XIII) 45%, т. пл. 126,5—128,5° (из сп.). Гидрированием XIII над Pd/C с последующей нейтр-цией фильтрата $H_2SO_4$ получают гемисульфат N-(4-аминофенил)-3-оксипиперидина, выход 38%, т. пл. >240° (разл.; из сп.). Н. Спасокукоцкий

6Ж31. **Пиразолины. IV. Механизм разложения и конформационный анализ 2-пиразолинов.** Jones W. M. Pyrazolines. IV. On the mechanism of decomposition and conformational analyses of 2-pyrazolines. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 12, 3136—3137 (англ.).— При термич. разложении (~230°) 4-фенил-3-карбометокси-5-карбэтокси-2-пиразолина (I) и 4-фенил-3-карбэтокси-5-карбометокси-2-пиразолина (II) образуется 1-карбометокси-2-карбэтокси-3-фенилциклопропан. Р-ция протекает, по-видимому, через таутомерное превращение I и II в 4-фенил-3-карбометокси-5-карбэтокси-1-пиразолин. Отсутствие заметной таутомеризации при частичном разложении I и II свидетельствует о малой скорости этого превращения. Полное разложение I и II с последующим гидролизом и обработкой $CH_2N_2$ приводит к смеси *цис-* и *транс*-изомеров 1,2-дикарбометокси-3-фенилциклопропана (III) (65 и 62% *цис*-изомера соответственно). Преобладание *цис*-III свидетельствует о том, что используемые I и II также обладали *цис*-конфигурацией. Термич. разложением масла, полученного из реакционной смеси после выделения I и II, получена смесь, содержащая преимущественно *транс*-III (~69 и 59% соответственно). Приведенный результат также подтверждает медленность процесса таутомеризации. К. Вацуро

6Ж32. **К вопросу о механизме реакции присоединения кремнийгидридов к ненасыщенным соединениям в присутствии платинированного угля и платинохлористоводородной кислоты.** Пономаренко В. А., Одабашан Г. В., Петров А. Д. «Докл. АН СССР», 1960, 131, № 2, 321—324.—Изучен механизм р-ции присоединения кремнийгидридов (КГ) к ненасыщ. соединениям в присутствии Pt/C. Подтвержден сделанный ранее вывод (см. РЖХим, 1959, № 11, 38722; № 21, 74986) о том, что эта р-ция гомолитич., протекающая на поверхности гетерог. катализатора. Показано, что гомолитич. разрыв связи Si—H облегчается в присутствии Pt/C, скорость его зависит от структуры КГ и уменьшается с ростом числа радикалов у Si. В $(C_6H_5)_3SiH$ разрыв Si—H не наблюдается. Для обнаружения H·, образующегося при разрыве Si—H, прибавляют $(C_6H_5)_2N\dot{N}C_6H_2(NO_2)_3$ (I), который присоединяет H·, давая $(C_6H_5)_2NNHC_6H_2(NO_2)_3$ (II). Действием $PbO_2$ II переводят в I и тем самым доказывают, что не происходит восстановление $NO_2$-групп. Присоединение $(CH_3)(C_2H_5)_2SiH$ (III) к ненасыщ. соединениям облегчается при добавлении $C_2H_5SiHCl_2$ (IV). Предложена следующая схема р-ции: 1) возникновение радикала $C_2H_5SiCl_2$ (IVa) на поверхности Pt/C, 2) взаимодействие IVa с III и образование $(CH_3)(C_2H_5)_2Si$ (IIIa), 3) присоединение IIIa к кратной связи и образование $(C_2H_5)_2(CH_3)SiCH_2CHR$, 4) вовлечение в р-цию новой молекулы III или обрыв цепи при присоединении H·. Эта схема подтверждена исследованием дейтерообмена между IV и $(CH_3)(C_2H_5)_2SiD$ (V) в присутствии 1%-ного Pt/C, который протекает на 50%. Проведено присоединение $Cl_3SiH$ (VI) к $CH_2{=}CHCN$ (VII) под влиянием диметилцианамида (VIII), который является новым катализатором присоединения КГ к ненасыщ. соединениям. Присоединение КГ в присутствии $H_2PtCl_6$ протекает сложнее. Смесь 0,58 моля $(CH_3)(C_2H_5)_2SiCl$, 4,4 моля LiD и 105 *мл* абс. $C_4H_9OC_4H_9$ кипятят 20 час., получают смесь V и III (24% III, по данным спектров комб. расс.), выход 50%, т. кип. 76,8°/735 *мм*, $d_4^{20}$ 0,7102, $n^{20}D$ 1,3975. Смесь 0,3 моля VI, 0,3 моля VII и 0,043 моля VIII нагревают 2 часа в автоклаве до 168° и 8 *ат*, выделяют $Cl_3SiCH_2CH_2CN$, выход 37%, т. кип. 92—94°/15 *мм*, т. пл. 34—35°.

Т. Мелентьева

6Ж33. **Кинетика реакций гидрообессеривания.** Оболенцев Р. Д., Машкина А. В. «Докл. АН СССР», 1960, 131, № 5, 1092—1095.— В присутствии алюмокобальтмолибденового катализатора при 325—425° и давлении $H_2$ 9,4—33,3 *ата* исследована кинетика гидрогенолиза (Г) дибензотиофена (I), октагидродибензотиофена (II), 2,5-дибутилтиофена (III), 2-октилтиофена (IV), 2,5-диэтилтиофена,, дифенилсульфида (V), тиантрена (VI), α-пропилтиофана (VII), 2,8-диметил-5-тианонана (VIII), дибензилсульфида (IX), тианафтена, 2,4,6,8-тетраметил-5-тианонана, 1,3-диметил-1-(фенилтио)-бутана и α-(1-фенил)-пропилтиофана. Р-ция хорошо описывается ур-ниями Фроста и Казеева. Ниже приведены соединение, кажущаяся $E$(акт.) по данным ур-ния Фроста и $E$(акт.) по данным ур-ния Казеева в *ккал/моль*: I, 10,8, 4,6; II, 8,9, 4,1; III, 7.6, 4,8; IV, 9,8, 6,9; V, 8,6, 5,4; VI, 8,3, 4,9; VII, 8,5, 4,0; VIII, 11,0, 5,8; IX, 11,3, 2,7. Измельчение катализаторов сдвигает р-цию из внутридиффузионной в переходную область, при этом $E$(акт.) повышается, напр. для I до 16,6 *ккал/моль*. Скорость Г смеси сероорганич. соединений подчиняется правилу аддитивности. Показано, что предельная глубина и скорость Г резко снижаются при добавлении дифенила к р-ру I, но не зависит от добавок $H_2S$. Основными продуктами Г являются $H_2S$ и соответствующий углеводород.

В. Якерсон

6Ж34. **Озонирование двойных связей углерод-азот. I. Нуклеофильная атака озона.** Riebel Alexander H., Erickson Ronald E., Abshire Claude J., Bailey Philip S. Ozonation of carbon-nitrogen double bonds. I. Nucleophilic attack of ozone. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 7, 1801—1807 (англ.).—В противоположность литературным данным найдено, что двойная связь углерод-азот в шиффовых основаниях и нитронах способна озонироваться. Озонирование N-бензилиден-*трет*-бутиламина (I) в этилацетате, $CH_2Cl_2$ и $CCl_4$ при 0° приводит к N-*трет*-бутилбензамиду, выход 24%, 2-*трет*-бутил-3-фенилоксазирану, выход 15%, и бензойной к-те, выход 40%; при уменьшении кол-ва $O_3$ вместо бензойной к-ты получают бензальдегид. В тех случаях, когда реакционную смесь не подвергали обработке NaOH, удавалось выделить соль *трет*-бутиламина и бензойной к-ты (р-ция в этилацетате), *трет*-бутиламмонийхлорид, выход 28%, и *трет*-бутиламмонийбензоат, выход 5% (р-ция в $CH_2Cl_2$). Поглощение 1 моля $O_3$ в случае N-циклогексилиденизобутиламина (II) и 2 молей $O_3$ в случае I, N-бензилиденанилина (III), N-бензилиден-*м*-нитроанилина (IV), отсутствие влияния на результаты изменения состава смеси газов с $O_3$ + He на $O_3$ + $O_2$, отсутствие р-ции с $O_2$ указывают на то, что $O_3$, а не $O_2$ является окислителем. Последнее обстоятельство, а также данные ИК-спектров исключают возможность гидролиза. II—IV при обработке $O_3$ в этилацетате и $CH_3COOH$ претерпевают главным образом расщепление. N-фенилбензальдоксим и N-*трет*-бутилбензальдоксим с $O_3$ реагируют быстро и до конца даже при —78° с образованием бензальде-

гида и нитрозосоединения; из последнего получают нитробензол и 2-метил-2-нитропропан соответственно. Авторы полагают, что р-ция I—IV с $O_3$ заключается в нуклеофильной атаке углеродного атома связи C=N с последующей потерей $O_2$ и замыканием 3-членного оксазиранового кольца или перемещением $H^+$ с образованием амида или расщеплением C=N связи с образованием бензальдегида и аммонийных солей. Р-ция нитронов с $O_3$ также протекает через нуклеофильную атаку $O_3$. В. Якерсон

**6Ж35. Влияние растворителя на характер первой стадии взаимодействия озона с полициклическими ароматическими соединениями.** Dobinson Frank, Bailey Philip S. Effect of solvents upon the initial ozone attack on polycyclic aromatics. «Tetrahedron Letters», 1960, № 13, 14—18 (англ.).—Установлено, что в зависимости от р-рителя при озонолизе 9,10-дибромантрацена (I) получаются различные продукты. Так, продуктом р-ции I с озоном в среде $CH_3OH + CH_2Cl_2$ на 79—80% является антрахинон. В ходе р-ции поглощается 2 моля озона на 1 моль I и выделяется $Br_2$. При проведении этой же р-ции в среде $CH_2Cl_2$ выход антрацена составляет только 18—22%. Основной продукт этой р-ции (75—82%) — 3,6-дибромбензолтетракарбоновая-1,2,4,5 к-та (II). Для объяснения влияния р-рителя на характер продуктов озанолиза высказано предположение, что в среде метиленхлорида вслед за образованием $\pi$-комплекса (*А*) осуществляется четырехцентровая атака озона, приводящая к появлению промежуточного соединения с 5-членным кольцом (*Б*).

Подобные атаки происходят также по связям 3—4, 5—6 и 7—8, но ингибируются атомами Br в 9 и 10 позициях. В присутствии $CH_3OH$ поляризованная молекула озона взаимодействует с I по ионному механизму в 9 позиции с образованием $\sigma$-комплексов (*В*). Такой комплекс превращается в конечный продукт либо в результате нуклеофильной атаки второй молекулы озона в 10 позицию, либо при завершении присоединения озона в $\sigma$-комплексе с образованием (*Г*), который восстанавливается $CH_3OH$. Присутствие II в продуктах озонолиза установлено на основании элементарного анализа и подтверждено спец. синтезом II из 1,4-дибром-2,5-диэтил-3,6-диметилбензола и сопоставлением получающихся при дегалогенизации II образцов пиромеллитовой кислоты. Ю. Киссин

**6Ж36. Присоединение бромистого водорода к 1,1-дихлорпропену-2 в присутствии перекиси бензоила.** Фрейдлина Р. Х., Хорлина М. Я., Несмеянов А. Н., «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 4, 658—661.—Ранее было установлено, что радикалы $CCl_3\dot{C}RCH_2X$ (где R = H, Br; X = Br, $CH_3$, $CCl_3$) гомолитически перегруппировываются в радикалы $\dot{C}Cl_2$-$CClRCH_2X$ (см. РЖХим, 1958, № 1, 1200). $CCl_3CBr{=}CH_2$ (I), гомолитически перегруппировывается в $CCl_2{=}CClCH_2Br$, тогда как анионотропная аллильная перегруппировка I приводит к $CCl_2{=}CBrCH_2Cl$. С аналогичной перегруппировкой в свободном радикале протекает также присоединение HBr в присутствии $(C_6H_5CO)_2O_2$ (II) к $CCl_3CH{=}CH_2$ (III) и к $CCl_3C(CH_3){=}CH_2$; $Br_2$ или $CCl_3Br$ к III. В данной работе показано, что радикал $CHCl_2\dot{C}HCH_2Br$ (IV), претерпевая такую же перегруппировку, превращается в радикал $\dot{C}HClCH$-$ClCH_2Br$ (V). При взаимодействии газообразного HBr с $HCCl_2CH{=}CH_2$ (VI) в присутствии II при 60—70° получен $CH_2ClCHClCH_2Br$ (VII) в соответствии со схемой II → $C_6H_5\cdot$, $C_6H_5\cdot$ + HBr → $C_6H_6$ + Br: VI + Br → → IV; IV → V; V + HBr → VII + Br·. Строение VII доказано встречным синтезом из $CH_2 = CHCH_2Br$ (VIII) и $Cl_2$. Р-р 0,5 *г* II в 35 *г* VI ($n^{20}D$ 1,4468, $d_4^{20}$ 1,1685) насыщают при 60—70° сухим HBr, свободным от $Br_2$, из фильтрата перегонкой на колонке выделяют VII, выход 35%, т. кип. 72°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,5170, $d_4^{20}$ 1,7488. Из VII получен пикрат изотиурониевой соли (ПИ), т. пл. 151°. К 32,3 *г* VII прибавляют по каплям при 0° и перемешивании 11,3 *г* KOH в 50 *мл* метилцеллозольва, двукратной перегонкой выделяют $CH_2ClCCl{=}{=}CH_2$ (IX), выход 65%, т. кип. 93—94°, $n^{20}D$ 1,4619, $d_4^{20}$ 1,2193. Из IX получен ПИ, т. пл. 170,5—171°. Р-р 0,4 *г* $HCCl_2CH{=}CH_2$ и 0,5 *г* тиомочевины в 5 *мл* спирта нагревают 3 часа при 100° в запаянной ампуле, изотиомочевинное производное выделяют в виде пикрата, т. пл. 182° (из сп.). $CH_2Cl{=}CHCH_2Cl$ дает ПИ, т. пл. 195° (из сп.) в обычных условиях. В р-р 39 *г* VIII в 15 *мл* HCl и 15 *мл* эфира пропускают 4—5 час. ток $Cl_2$ с HCl-газом, перегонкой выделяют VII, т. кип. 75°/33 *мм*, $n^{20}D$ 1,5173, $d_4^{20}$ 1,7426. ПИ и продукты дегидрохлорирования VII, полученных различными путями, идентичны. Ф. Величко

**6Ж37. Разложение йодида дифенилйодония под действием света.** Irving H., Reid R. W. The photochemical decomposition of diphenyliodonium iodide. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2078—2081 (англ.).—Исследовано разложение р-ра $[(C_6H_5)_2J^+]J^-$ (I) в $CHCl_3$ под действием дневного света и излучения ртутной лампы высокого давления. В первом случае продуктами р-ции являются $(C_6H_5)_2J^+J_3^-$ и свободный йод. 2,2′-дийоддифенил, в противоречие прежним данным, не образуется. Во втором случае реакционная смесь периодически встряхивалась с водн. р-ром $Na_2S_2O_3$; продуктами разложения являются $C_6H_5J$ и $C_6H_6$ в кол-ве, соответствующем разложению 80% исходного I. $[(n\text{-}FC_6H_4)_2J^+]J^-$ (II) в этих условиях ведет себя аналогично, хотя продукты р-ции детально не исследовались. Авторы предполагают, что под влиянием излучения происходит радикальный распад I, и образующийся $C_6H_5\cdot$ вырывает H· из $CHCl_3$, хотя судьбу $CCl_3\cdot$ проследить не удается. $[(n\text{-}FC_6H_5)_2J^+]Cl^-$ получен из 97 *г* $C_6H_5F$ и 107 *г* $KJO_3$ в среде $(CH_3CO)_2O$ + + $H_2SO_4$, выход 58 *г*, т. пл. 237° (сп.). Его р-цией с KJ получен II, т. пл. 172° (из $CH_3OH$). Описана очистка I до чистоты 99,9%. А. Гриб

**6Ж38. Реакции ароматических соединений, содержащих избыточный электрон.** Bothner-By A. A., Krapcho A. P., Veen J. M. van der. Reactions of aromatics containing an extra added electron. «Preprints, Div. Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc.», 1959, 4, № 4, B17—B30 (англ.).—Методом протонного магнитного резонанса определены константы скорости обмена электронами между бензофеноном (I) и его Na- и K-кетилами; 4-фенилбензофеноном (II) и его Na-кетилом и между 4-метил-4-*трет*-бутилбензофеноном (III) и его Na-кетилом в диоксане. Получены следующие значения константы скорости второго порядка $k_2$ для электронного обмена кетонов с 1,5—5,0 · $10^{-4}$ *M* соответствующих Na-кетилов (перечисляются конц-ия изучаемого кетона в *M*, диэлектрич. постоянная среды, $k_2$ в *л моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$ · $10^{-5}$): II, 0,63, 2,90—4,32, 4,28 ± 1,42; I, 1,07, 2,97, 7,48 ± 0,64; I, 2,70, 4,45, 5,21 ± ± 0,38; I, 2,70, 4,45, 2,55 ± 0,31 (для обмена с K-кети-

лом); I, 4,37, 7,77, 2,58 ± 0,50; III, 1,95, 4,60, 7,62 ± 0,69; III, 3,16, 8,87, 2,04 ± 0,33. Эти данные показывают отсутствие стерич. влияния на электронный обмен кетона с кетилом, так как III обменивает электрон быстрее незамещ. I. Авторы обсуждают возможность протекания этой р-ции по механизму передачи атома и (или) электрона. Методом конкурирующих р-ций изучена относительная реакционная способность замещ. бензолов (Ar) в р-ции (в жидком $NH_3$): (a) Ar + +2ROH + 2M → $ArH_2$ + 2($M^+$, $RO^-$). Ниже перечисляются Ar, относительная скорость р-ции (скорость для $C_6H_6$ принята за 1): *п*-ди-*трет*-бутилбензол, 0,005; мезитилен, 0,017; *трет*-бутилбензол, 0,050; *о*-ксилол, 0,050; изопропилбензол, 0,10; анилин, 0,10; *н*-бутилбензол, 0,21; этилбензол, 0,25; *м*-ксилол, 0,28; *п*-ксилол, 0,30; диметиланилин, 0,30; тетралин, 0,38; толуол, 0,65; индан, 0,94; бензол, 1,00; анизол, 3,28; бензоат натрия, > 200. Определен выход основных и побочных продуктов при восстановлении вышеперечисленных углеводородов в этаноле и приводятся значения констант скорости третьего порядка для восстановления бензола в р-ции (a) при —34° в этаноле (перечисляются щел. металл, добавляемая соль и *k* в $л^2$ $моль^{-2}$ $сек^{-1}$): Li, —, 1,40; Li, —, 0,40 (при —76°); Li, —, 0,10 (в *трет*-$C_4H_9OH$); Li, —, 0,015 (при —74° в *трет*-$C_4H_9OH$); Na, —, 0,0064; K, —, 0,0015; Li, 2 *M* NaCl, 0,33; Li, 4 *M* NaCl, 0,34; Li, 2 *M* NaBr, 0,56; Na, 1,9 *M* LiBr, 0,41; Na, 2 *M* NaBr, 0,0067. Авторы предлагают следующий механизм р-ции (a) (*s* — обозначает сольватацию) (см. схему). Стадия (1) предполагает обратимую диссоциацию на катион металла и сольватированный электрон, слабо связанный с сольватированным катионом.

1) M + (s) ⇄ $M^+$(s)...$e^-$(s);

2) $M^+$(s)...$e^-$(s) + [бензол] ⇄ ($k_1$, $k_{-1}$) $M^+$(s)...[анион-радикал]$^\ominus$(s);

3) $M^+$(s)...[анион-радикал]$^\ominus$(s) + ROH →($k_2$) [радикал, $CH_2$](s) + ROM(s);

4) [радикал, $CH_2$](s) + $M^+$(s)...$e^-$(s) → $M^+$(s)...[анион]$^\ominus$(s);

5) $M^+$(s)...[анион]$^\ominus$(s) + ROH → [циклогексадиен-1,4] + ROM(s);

5') $M^+$(s)...[анион]$^\ominus$(s) + ROH → [циклогексадиен-1,3] + ROM(s);

6) $Li^+$(s)...$Br^-$(s) + $Na^+$(s)...[анион-радикал]$^\ominus$(s) ⇄

⇄ $Na^+$(s)...$Br^-$(s) + $Li^+$(s)...[анион-радикал]$^\ominus$(s)

Стадия (2) описывает обратимую ассоциацию с образованием пары катион — анион-радикал. В стадии (3), определяющей скорость р-ции, анион-радикал реагирует с донором протона с образованием нейтр. радикала и алкоксид-иона. Последующие быстрые р-ции присоединения второго электрона и второго протона приводят к циклогексадиену-1,4 или циклогексену в зависимости от места присоединения второго протона. Авторы объясняют солевой эффект р-ции (a) обменом между ионными парами по схеме (6). По подсчетам авторов энергия активации при восстановлении бензола Li в жидком $NH_3$ составляет 2,7 *ккал/моль*, в то время как соответствующее значение энергии активации для восстановления литием в *трет*-бутаноле равно 4,4 *ккал/моль*. Ю. Корешков

---

**6Ж39. Учебник по химии. Часть 2. Органическая химия.** Holleman A. F. 18 изд. Leerboek der chemie. Deel 2. Leerboek der organische chemie. 18e dr. Wibaut J. P., Wibaut-Van Gastel A. J. P. Groningen, J. B. Wolters, 1960, XXXX, 976 blz., 29.50 fl.) (гол.)

---

**См. также:** Реакционная способность 6Ж265. Механизмы и кинетика р-ций **см. раздел** *Кинетика* **и рефераты:** 6Б576, 6Ж77; 6Ж320, 6С451

## СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, В. М. Беликов, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Г. П. Крупина, Е. С. Тарасевич, Л. А. Хейфиц*

**6Ж40. Окисление органических соединений с помощью перекиси водорода.** Ogata Yoshiro, Tabusi Iwao. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 6, 368—387 (японск.).—Обзор. Библ. 182 назв.

**6Ж41. Новый синтез гексатриена-1,3,5 и выделение его геометрических изомеров.** Hwa Jesse C. H., Benneville Peter L. de, Sims Homer J. A new preparation of 1,3,5-hexatriene and the separation of its geometrical isomers. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 10, 2537—2540 (англ.).—Описан новый путь синтеза гексатриена-1,3,5 (I) в мягких условиях, приводящий в противоположность прежним методам, не к *транс*-I, а к смеси *цис*-I и *транс*-I, из которой выделены чистые изомеры. Раннее сообщение о синтезе *цис*-I (Farmer E., Laroia B., Switz T., Thorpe J., J. Chem. Soc., 1927, 2937) оказалось ошибочным. К 138 *г* $PBr_3$, содержащего 3 капли 48%-ной HBr, при 10—15° за 3 часа прибавляют 120 *г* гексадиен-1,5-ола-3 (II), выдерживают ~12 час. при ~20° и получают 92% смеси (в соотношении 3 : 2) 1-бромгексадиена-2,5 (III) и 3-бромгексадиена-1,5 (IV), фракционированной перегонкой которой выделяют чистые IV (т. кип. 52—56°/35 *мм*, $n^{25}D$ 1,4828) и III, т. кип. 68—70°/35 *мм*, $n^{25}D$ 1,4960. Р-р 81 *г* неочищ. смеси III и IV, 82 *г* бензилдиметиламина (V) и 0,2 *г* гидрохинона (VI) в 900 *мл* сухого толуола нагревают 3 часа при 55° в $N_2$, выдерживают несколько часов при ~20° и получают бромистый бензилдиметилгексадиен-2,5-иламмоний (VII), выход 56%, т. пл. 124—125° (из сп.-этилацетата). Аналогично получают VII из III (выход 90%) и из IV (в результате аллильной перегруппировки), выход 66%. К р-ру 81 *г* VII в 500 *мл* воды порциями прибавляют $Ag_2O$ до прекращения ее обесцвечивания, к фильтрату прибавляют 0,2 *г* VI и отгоняют смесь изомерных I, выход 73%, т. кип. 81,5—82°, $n^{25}D$ 1,5073. К р-ру 27 *г* V и 0,04 *г* VI в 150 *мл* воды, нагретому до 50°, за 1,5 часа прибавляют 32,2 *г* IV, образовавшийся р-р за 3 часа прибавляют к кипящему р-ру 32 *г* NaOH в 160 *мл* воды и отгоняют I (выход 58%), который по данным УФ-спектров и газовой хроматографии (ГХ) состоит из смеси *цис*-I и *транс*-I в отношении 3 : 7, а по рефрактометрич. данным — из 32,6% *цис*-I и 67,4% *транс*-I. Аналогично синтезируют смесь *цис*-I и *транс*-I из III (выход 87%) и из неочищ. смеси III и IV, выход 64%. Синтез *транс*-I (выход 5%) осуществлен, кроме того, из бромистого сорбила, причем р-ция проходит путем 1,6-элиминирования. Для получения III можно исходить также из биаллила, бромируя его N-бромсукцинимидом. Многократным вымораживанием при т-ре от —15 до —40° из смеси изомерных I (8 *г*) выделяют чистый *транс*-I, выход 2 *г*, т. кип. 80—80,5°, $n^{25}D$ 1,5088; при обработке $Br_2$ в $CCl_4$ дает 1,6-дибромгексадиен-2,4 (VIII), т. пл. 85—87° (из петр. эф.). К 16 *г* смеси изо-

мерных I за 2 часа прибавляют 30 *г* малеинового ангидрида, выдерживают 48 час. при ~20°, отделяют аддукт диенового синтеза с *транс*-I и получают *цис*-I, выход 1,4 *г*, т. кип. 82—83°, $n^{25}D$ 1,5042; при действии $Br_2$ образует VIII. Чистота выделенных *цис*-I и *транс*-I подтверждена данными ГХ. В присутствии небольшого кол-ва $J_2$ в эфире *цис*-I нацело изомеризуется в *транс*-I за 24 часа. При хранении при ~20° оба изомера (*цис*-I намного быстрее, чем *транс*-I) полимеризуются в воскоподобные полимеры. При пиролизе II пропусканием при 325—350° над $Al_2O_3$ получают смесь *цис*-I, *транс*-I и циклогексадиена. Приведены УФ-спектры *цис*-I и *транс*-I и ИК-спектры *цис*-I, *транс*-I, смеси изомерных I, III, IV и VII. В. Андреев

6Ж42. **О присоединении четыреххлористого углерода к дивинилу и пиперилену.** Арбузов Б. А., Никитина В. И. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 6, 1131—1133.—Присоединение $CCl_4$ к дивинилу (I) и пиперилену (II) (смеси *цис*- и *транс*-) происходит в положениях 1,4. Взаимодействием 100 *мл* I, 400 *мл* $CCl_4$ и 3 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$ (III) (120—130°, 11 час.) и разгонкой выделены в-во с т. кип. 61—63°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4874, $d^{20}{}_4$ 1,2110; 1,1,1,5-тетрахлорпентен-3, выход ~15%, т. кип. 83—84°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5068, $d^{20}{}_4$ 1,3769, и 1,1,1,9-тетрахлорнонадиен-3,7, выход 6,4%, т. кип. 132—134°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5111, $d^{20}{}_4$ 1,2480. Предложена схема образования. Из 120 *мл* II, 500 *мл* $CCl_4$, 1 *г* III (90—100°, 8 час.) образуется 1-хлор-4-метил-5,5,5-трихлорпентен-2, выход 12,5%, т. кип. 103—105°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4960, $d_4{}^{20}$ 1,3086. Строение продуктов р-ции установлено путем окисления $KMnO_4$. Е. Караулова

6Ж43. **О гексахлоризопропиловом спирте и изомерных тетрахлоризопропиловых спиртах.** Neunhoeffer Otto, Spange Arno. Über Hexachlor-isopropylalkohol und die isomeren Tetrachlor-isopropylalkohole. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, **632**, № 1—3, 22—27 (нем.).—Синтезирован $(CCl_3)_2CHOH$ (I) и изучены некоторые его физ. и хим. свойства. К суспензии 10 *г* тонкоизмельченного сухого $K_2CO_3$ в 30 *мл* метилаля за 30 мин. прибавляют смесь 21,5 *г* хлораля и 10 *мл* метилаля, выдерживают 6 час. при ~20°, причем образуется кристаллич. продукт присоединения $K_2CO_3$ к хлоралю, затем кипятят 7 час., причем выделяется $CO_2$, обрабатывают водой и эфиром, перегоняют с паром и получают I, выход 20%, т. пл. 84,5—85,5° (из *н*-гексана); *n*-нитробензоат, т. пл. 113—113,5° (из сп.); 3,5-динитробензоат, т. пл. 148—149° (из сп. и из $CCl_4$); *n*-нитрофенилуретан, т. пл. 156,5—157,5° (из бзн. и из бзл.). Р-ция протекает, по-видимому, путем расщепления хлораля с образованием аниона $Cl_3C^-$ и последующего присоединения этого аниона к еще не измененному хлоралю. Побочными продуктами процесса являются HCOOK и $CCl_3COOK$; последний, вероятно, образуется в результате присоединения $Cl_3C^-$ к $CO_2$. Добавка к реакционной смеси $CHCl_3$, предполагаемого источника анионов $Cl_3C^-$, понижает выход I. При применении $KHCO_3$, KOH, $Na_2CO_3$ или $Li_2CO_3$, вместо $K_2CO_3$, I не образуется. Измерение мол. веса I и сравнение его т-ры кипения с т-рами кипения производных показывают, что его молекулы не ассоциированы. Благодаря склонности к переэтерификации под влиянием хлорангидридов к-т в присутствии $ZnCl_2$ или $C_5H_5N$, а также способности к метилированию I занимает среднее место между алифатич. спиртами и фенолами. Р-ция I с $CH_2N_2$ в эфире протекает медленно, но в циклогексане или в *н*-гексане гораздо быстрее и приводит к гексахлоризопропилметиловому эфиру (II), т. кип. 105—106/10 *мм*, т. пл. 24,5°. К смеси 13,4 *г* I, 30 *г* $CH_3J$ и 25 *мл* $C_6H_6$ при охлаждении и встряхивании прибавляют 24 *г* сухой $Ag_2O$ и получают II, выход 92,5%. Подобно фенолам I не реагирует с галоидоводородами, а при действии фосфоргалогенидов дает эфиры $H_3PO_4$. Фенольный характер I проявляется также и в том, что при попытке замены OH-группы в I (10 *г*) на H-атом кипячением (7 час.) с 34 *г* HJ (*d* 1,7) и 1,5 *г* красного P образовался 1,1,3,3-тетрахлоризопропиловый спирт (III) [т. кип. 94—96°/12 *мм*, т. пл. 34,5—35,5°; *н*-нитробензоат, т. пл. 106,5° (из сп.)], полученный ранее (Meerwein H. и др., J. prakt. Chem., 1937, **147**, [2], 211) в неочищ. состоянии. Строение III вытекает из того, что он отличен от известных 1,1,1,3-тетрахлоризопропилового спирта (дает изонитрильную пробу с анилином, а III — не дает) и 2,3,3,3-тетрахлор-*н*-пропилового спирта (IV), строение которого подтверждено окислением (к р-ру 6 *г* $CrO_3$ в 80 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 12 *г* конц. $H_2SO_4$ при 60° прибавляют р-р 6 *г* IV в 20 *мл* лед. $CH_3COOH$ и перемешивают 1 час при 70°) в 2,3,3,3-тетрахлорпропионовую к-ту, т. пл. 79—80°; S-бензилизотиурониевая соль, т. разл. 138° (из 70%-ного сп.). Обработка I NaOH (р-р 13,55 *г* I в 25 *мл* 2 н. NaOH выдерживают 48 час.) приводит к окиси пентахлорпропилена (V), выход 9,3 *г*, т. кип. 179,5—182,5°, 60,2—60,9°/12 *мм*, т. пл. —26—(—25,5°), $n^{18}D$ 1,4953, $n^{21}D$ 1,4937, $d_4{}^{18}$ 1,6599. Из подкисленного водн. маточного р-ра выделяют дихлоруксусную к-ту. При осторожном нагревании 1,5 *г* V с 5 *мл* конц. $H_2SO_4$ до 50° выделяется HCl и после охлаждения и обработки водой получают трихлормолочную к-ту (VI), т. пл. 120,5—121°; S-бензилизотиурониевая соль, т. разл. 119—120°. При более длительном нагревании V с $H_2SO_4$ образуется хлоралид, циклич. продукт присоединения хлораля к VI (Wallach O., Liebigs Ann. Chem., 1878, 193, 1; 1880, **203**, 83). В. Андреев

6Ж44. **Синтез и физические свойства нормальных высших спиртов. II. Синтез нормальных высших первичных спиртов с нечетным числом углеродных атомов от гептакозанола до гептатриаконтанола.** Watanabe Akira. Synthesis and physical properties of normal higher alcohols. II. Synthesis of normal higher primary alcohols of odd carbon numbers from heptacosanol to heptatriacontanol. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 4, 531—534 (англ.).—По описанному ранее методу (см. часть I РЖХим, 1961, 5Ж40) синтезированы нормальные первичные спирты (НПС) с нечетным числом C-атомов от $C_{27}$ до $C_{37}$. 85 *г* Ag-соли моноэтилового эфира себациновой к-ты прибавляют к 60 *г* $Br_2$ в $CCl_4$, в отсутствие влаги, из фильтрата выделяют этиловый эфир (ЭЭ) ω-бромоктановой к-ты, выход 80%. Аналогично получены ЭЭ [приведены к-та, т. кип. в °С/*мм*, *nD* (т-ра)]: ε-бромкапроновая, 118/14 (98%, 4,5 *мм*), 1,4561 (32); ω-бромундекановая, 148—150/5 (т. пл. 11,5—13,5°), 1,4651 (20). Конденсация ЭЭ ω-бромокислоты с Na-малоновым эфиром получены $C_2H_5O_2C(CH_2)_nCH(CO_2C_2H_5)_2$ (приведены *n*, т. кип. в °С/*мм*, $n^{28}D$): 5, 150—151/1, 1,4360; 7, 170—172/1,5, 1,4380; 10 (I), 187/11, 1,4435. Синтезированы эйкозановая, тетракозановая и пентакозановая (II) к-ты с выходами (на исходные бромиды) 75, 50, 42% соответственно. Выделены промежуточные продукты синтеза НПС (перечислены в-во, т. пл. в °С): $CH_3(CH_2)_{18}CO(CH_2)_6CO_2H$, 99,5; гептакозановая к-та, 86,6; $CH_3(CH_2)_{20}CO(CH_2)_6CO_2H$, 101; нонакозановая к-та, 98,7; $CH_3(CH_2)_{20}CO(CH_2)_8CO_2H$, 105; гентриаконтановая к-та, 92,5; $CH_3(CH_2)_{24}CO(CH_2)_8CO_2H$, 107; тритриаконтановая к-та, 96; $CH_3(CH_2)_{21}CO(CH_2)_{11}CO_2H$, 109; пентатриаконтановая к-та, 98; $CH_3(CH_2)_{23}CO(CH_2)_{11}CO_2H$ (III), 110; гептатриаконтановая к-та (IV), 98,7. К $C_2H_5ONa$ (из 0,38 *г* Na и 10 *мл* абс. сп.) в $C_6H_6$ прибавляют 6,15 *г* I, затем 5,35 *г* $C_6H_5CH_2OH$, отгоняют до 80°, к остатку прибавляют 6 *г* пентакозаноилхлорида (из 5,8 *г* II и 7,5 *г* $(COCl)_2$) в $C_6H_6$, смесь кипятят 1 час, отмывают водой, упаривают в вакууме до 50° (т-ра бани), остаток (20 *г*) гидрируют (3 часа) в 60 *мл* этилацетата над 5 *г* Pd/C и 5 *г* $Pd/SrCO_3$, фильтрат кипятят 1 час, выделяют III, выход 37%, т. пл. 108—109° (из бзл.), возврат II 2,5 *г*. Смесь 3 *г* III, 3 *г* KOH, 3 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 25 *мл* диэтиленгликоля кипятят 1 час, удаляют воду и кипятят 6 час. при 200°, при 80° выливают в 100 *мл* воды, содержащей 15 *мл* HCl-к-ты,

выход (неочищ.) IV ~100%. 2,5 *г* ЭЭ IV восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире, продукт перегоняют в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ *мм*), выход $C_{37}H_{75}OH$ 1,8 *г*, т. пл. 92,7°, т. зам. 91,6°. Аналогично синтезированы НПС (перечислены в-во, т-ра перехода из воскообразного в кристаллич. состояние): $C_{27}H_{55}OH$, 7,25; $C_{29}H_{59}OH$, 75; $C_{31}H_{63}OH$, 78,5; $C_{33}H_{67}OH$. Е. Караулова

6Ж45. **Гидрирование диэтилвинилацетиленилкарбинола на платиновом и палладиевом катализаторах.** Борода Т. А. «Укр. хим. ж.», 1960, **26**, № 3, 334—340.— Диэтилвинилацетиленилкарбинол (I) гидрируется в присутствии Pt-черни (II) в диэтилбутилкарбинол (III), а в присутствии коллоидального Pd (IV) — только до этиленового спирта. В последнем случае первые два атома H присоединяются по месту тройной связи с образованием карбинола с конъюгированными двойными связями, а вторые два атома H присоединяются изолированно к каждой двойной связи. 1,014 *г* I в присутствии 0,311 *г* II гидрируют 40 мин. при 20°, получают III, т. кип. 178—179°/752,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4352, $d_4^{20}$ 0,8312. 3,1 *г* I в присутствии 5,6 *мл* IV при 15° за 22 мин. присоединяет два атома H, получают $(C_2H_5)_2COHCH{=}CHCH{=}CH_2$, т. кип. 59—61°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4647, $d_4^{20}$ 0,8684; после присоединения еще двух атомов H получают $C_9H_{18}O$, т. кип. 54—55°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4497, $d_4^{20}$ 0,8495. Окисление последнего перманганатом дает пропионовую (V), муравьиную (VI), α-окси-α-этилмасляную (VII) и немного щавелевой к-ты, диэтилкетон и лактон γ-окси-γ-этилкапроновой к-ты (VIII к-та), а при озонировании получают V—VIII. К. Пузицкий

6Ж46. **Синтез и превращение α-гликолей этиленового ряда. VIII. Превращение 2,3-диметилпентен-4-диола-2,3.** Челпанова Л. Ф., Кормер В. А., Немировский В. Д. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 5, 1476—1479.—Дегидратация 2,3-диметилпентен-4-диола-2,3 (I) действием 10%-ной $H_2SO_4$ сопровождается пинаколиновой перегруппировкой и приводит к образованию 3,3-диметилпентен-4-она-2 (II). К смеси 8 *г* $H_2SO_4$, 125 *мл* $H_2O$ и 2 *г* HgO прибавляют при перемешивании 105 *г* $(CH_3)_2COHC{\equiv}CH$, отгоняя с паром диметилацетилкарбинол (III), который высаливают из отгона $K_2CO_3$; выход 75%, т. кип. 140—141°. Взаимодействием 92 *г* III с $HC{\equiv}CNa$ (из 23 *г* Na) в жидком $NH_3$ получают 2,3-диметилпентин-4-диол-2,3 (IV), выход 50%, т. кип. 178—180°, $n^{20}D$ 1,4638; $d_4^{20}$ 1,103. 18,1 *г* IV гидрируют 1 молем $H_2$ в спирт. р-ре над коллоид. Pd; выход I, 82%, т. кип. 89—90°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4600, $d_4^{20}$ 0,9660. 43 *г* I нагревают 4 часа при 100° с 0,3 *л* 10%-ной $H_2SO_4$, затем экстрагируют эфиром смесь II и в-ва $C_{14}H_{28}O_2$ (т. кип. 120—122°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4875, $d_4^{20}$ 0,9910). Выход II 8 *г*, т. кип. 107—110°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4921, $d_4^{20}$ 0,9270; 2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 85—87°. II гидрируется над Pd в 3,3-диметилпентанон-2 (V), т. кип. 132—133°, семикарбазон т. пл. 137—138°. Сообщение VII см. РЖХим, 1960, № 3, 9191.
Л. Нахапетян

6Ж47. **Действие хлорной извести на винил-этиловый и винил-изопропиловый эфиры.** Мовсумзаде М. М., Шихзаманова С. Г. Азэрб. кимја ж. Азерб. хим. ж.», 1960, № 1, 17—24 (рез. азерб.).—Показано, что действие водн. р-ра $CaCOCl_2$ при 0° на $CH_2{=}CHOR$, где R = $C_2H_5$ (I) и *изо*-$C_3H_7$ (II), не приводит к соответствующим окисям; продуктами р-ции являются $CHCl_3$, HCOOH, $CH_3COOH$ и спирты: $C_2H_5OH$ (в случае I) и *изо*-$C_3H_7OH$ (в случае II). Л. Нахапетян

6Ж48. **Алкилирование нитрилов. Получение кетениминов.** Newman Melvin S., Fukunaga T., Miwa T. Alkylation of nitriles: ketenimine formation. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 4, 873—875 (англ.).— Алкилированием RR'CHCN (Ia—г, где а R = $C_2H_5$, R' = H; б R = R' = *изо*-$C_3H_7$; в R = *трет*-$C_4H_9$, R' = H; г R = *трет*-$C_4H_9$, R' = *изо*-$C_3H_7$) в присутствии амида Na, K или Li с помощью R''X (II) получены RR'R''CCN (IIIa—и, где а R = R' = R'' = $C_2H_5$; б R = R' = *изо*-$C_3H_7$, R'' = $CH_3$; в R = R' = *изо*-$C_3H_7$, R'' = $C_2H_5$; г R = R' = R'' = *изо*-$C_3H_7$; д R = R' = *изо*-$C_3H_7$, R'' = *изо*-$C_4H_9$; е R = *трет*-$C_4H_9$, R' = R'' = $CH_3$; ж R = *трет*-$C_4H_9$, R' = R'' = $C_2H_5$; з R = *трет*-$C_4H_9$, R' = *изо*-$C_3H_7$, R'' = $C_2H_5$; и R = *трет*-$C_4H_9$, R' = *изо*-$C_3H_7$, R'' = *изо*-$C_4H_9$), а также RR'CHCONHR'' (IV а, б) (где а R = R' = R'' = *изо*-$C_3H_7$, б R = *трет*-$C_4H_9$, R' = R'' = *изо*-$C_3H_7$) или RR'C=C=NR'' (Va, б), где а R = *трет*-$C_4H_9$, R' = R'' = *изо*-$C_3H_7$; б R = *трет*-$C_4H_9$, R' = *изо*-$C_3H_7$, R'' = *изо*-$C_4H_9$). Алкилированием 226 *г* $NCCH_2COOC_2H_5$ получают 84% (*изо*-$C_3H_7)_2C(CN)COOC_2H_5$, из 334,5 *г* которого кипячением 26 час. со 100 *мл* спирта и 1,2 *кг* 35%-ного KOH получают 98% (*изо*-$C_3H_7)_2C(CN)COOH$, 282 *г* последней нагревают до 180—200° с 2 *г* Cu-порошка и получают 85% Iб, т. кип. 168—169°, $n^{22}D$ 1,4167. Аналогично получают Iв, выход 72%, т. кип. 135—137°. Добавляют I и II к амиду Na, K или Li в жидком $NH_3$ удаляют $NH_3$, добавляют воду, эфирно-бензольный экстракт обрабатывают 2 н. HCl, выделяют III или IVa, (IVб и Va—б выделяют без обработки к-той; р-р IVб в петр. эфире обрабатывают 6 н. HCl при 0°). Перечислены I, II, молярное отношение II : I, время р-ции в часах, III, выход его в %, т. кип. в °C, $n^{25}D$, IV или V, их выход в %: Ia, $C_2H_5SO_4$, 2,1, 24, IIIa, 63, —, —, —; Iб, $CH_3Br$ (IIa), 4,4, 30, IIIб, 81, 186—187, 1,4288, —; Iб, $C_2H_5Br$ (IIб), 1,5, 30, IIIв, 78, 80—81/10, 1,4386, —; Iб, *изо*-$C_3H_7J$ (IIв), 1,3, 18, IIIг, 50, 220—221, 1,4491, IVa, 25 [т. пл. 168,8—169,4° (из бзл.-петр. эф.)]; Iб, *изо*-$C_4H_9Br$ (IIг), 1,1, 15, IIIд, 84, 82—83/3, 1,4443, IV, следы; Iв, IIa, 4,4, 35, IIIe, 78, 168—169 (т. пл. 133,6—134,2°), —, —; Iв, IIб, 2,2, 40, IIIж, 65, 198—200, 1,4350, —; Iв, IIв, 2,4, 30, —, —, —, IVб, 56 [т. пл. 150,3—150,8° (из бзл.-петр. эф.)]; Iв, IIв, 3,6, 30, —, —, —, Va, 28 (т. кип. 73—74°/14 *мм*, $n^{19}D$ 1,4481, $d^{19}$ 0,7958); Iг, IIб, 1,2, 24, IIIз, 56, 223—224, 1,4497, V, следы; Iг, IIг, 1,1, 24, IIIи, 39, 89—89,5, 1,4490, Vб, 12 (т. кип. 90,5—91,8°/14 *мм*, $n^{24}D$ 1,4480, $d^{24}$ 0,7960). А. Волков

6Ж49. **Об алифатических нитросоединениях. XIX. Восстановление нитроолефинов хлористым цинком.** Dornow Alfred, Müller Arno. Über aliphatische Nitroverbindungen. XIX. Über die Reduktion von Nitroolefinen mit Zinn (II)-chlorid. «Chem. Ber., 1960, **93**, № 1, 32—40 (нем.).—При медленном прибавлении р-ра $ZnCl_2$ в $CH_3OH$ и HCl-к-ты к охлажд. суспензии RCH = CR'($NO_2$) (Ia — е здесь и далее а R = $C_6H_5$, R' = $CH_3$; б R = $C_3H_7$, R' = $C_2H_5$; в R = $C_6H_5$, R' = H; г R = $C_4H_3O$, R' = $C_2H_5$; д R = CH$(C_2H_5)_2$, R' = H; е R = $CCl_3$, R' = H) в водн. $CH_3OH$ образуются с хорошими выходами $CH_3OCHRCR'(=NOH)$ (II). При проведении этой р-ции в этаноле получаются α-этоксиоксимы. Из II действием формальдегида в кислой среде получены $CH_3OCHRCOR'$ (III). Приведено в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C: IIa, 66, 59—61 (из петр. эф.); IIб, 71, 112—114/12; IIв, 71, 108/1; IIг, 67, 85—86/0,3; IIд, 75, 105/12; IIIa, 87, 107—108/15; IIIб, 83, 71/12 (семикарбазон, т. пл. 134—135°); IIIв, 33, 119—120/12. При проведении р-ции прибавлением р-ра I к восстанавливающей смеси образуется смесь $RCH_2$-$CH(NO_2)R'$ (IV) и $RCH_2C(=NOH)R'$ (V), которую разделяют выделением V в виде солей HCl. Действием формальдегида на IV получены $RCH_2C(NO_2)(CH_2OH)R$ (VI). Приведены в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C: IVa, 46, 106—108/4; IVб, 12, 82—84/12; IVв, 24, 108/1; IVд, 75, 99—100/12; IVe, 63, 98—101/12; Va, 20, 68—69 (из эф.); Vб, 79, 112—113/12; Vв, —, 103—104 (из эф.); Vг, 58, 96—98/1; VIa, 68, 113—114/0,8; VIв, 44, 134/1,4; VIд, 79, 76—79/1. Вероятно, при восстановлении I в качестве промежуточных продуктов образуются *аци*-формы нитросоединений. Бромированием I синтезированы $RCHBrCBr(NO_2)R'$ (VII), при восстановлении которых образуются те же самые продукты, что и в случае I. Вероятно, р-ция идет по схеме: VII→→[I]→II + IV. Получены: II (R = $C_6H_4NO_2$ = *n*, R' =

= H), 82, 145—147 (из бзл.-петр. эф.); **IV** (R = $CCl_2F$, R′ = H), 68, 87—89/12; **VIIе**, —, — (не перегоняется); VII (R = $CCl_2F$, R′ = H), 40, 113—115/13. Из **Iа** в этаноле получен $C_6H_5CH(OC_2H_5)C(=NOH)CH_3$, выход 42%, т. кип. 117°/0,7 *мм*. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1961, 4Ж110.

Г. Коричев

6Ж50. **Исследование янтарных кислот. 5. Получение и свойства диастереоизомеров тетраалкилянтарных кислот.** Eberson Lennart. Studies on succinic acids. 5. The preparation and properties of diastereoisomers of tetraalkylsuccinic acids. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 3, 641—649 (англ.).—Получены диастереоизомеры тетраалкилянтарных к-т: α,α′-диметил-α,α′-диэтил (I)-, α,α′-диметил-α, α′-дипропил-(II) и α,α′-диметил-α,α′-диизопропилянтарной (III). Измерены их $K_1$ и $K_2$; предположено, что для каждой пары стереоизомер с меньшим отношением $K_1/K_2$ представляет собой *мезо*-форму. К 96 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$ и 75 *г* NaCN в 1,5 *л* воды прибавляют 96 *г* $CH_3COC_2H_5$ и взбалтывают 48 час., эфирный экстракт испаряют (вакуум), остаток растворяют в 200 *мл* $CH_3COOH$ + 100 *мл* конц. HCl; при 5° за 2 мин. прибавляют эквимолярное кол-во $Br_2$ в 400 *мл* 70%-ной $CH_3COOH$, через 0,5 часа выливают в воду (0°), выделяют бисазонитрил (IV), выход 80 *г* (из петр. эф.). **IV** кипятят 20 час. с 500 *мл* $CCl_4$, упаривают, фракционированной кристаллизацией остатка из лигроина выделяют высокоплавкий (ВП) α,α′-диметил-α,α′-диэтилсукцинонитрил (V), выход 22%, т. пл. 99—101° и низкоплавкий (НП) **V**, выход 17%, т. пл. 44—45°. 10 *г* ВП **V** кипятят 20 час. с 50 *мл* конц. $H_2SO_4$, 20 *мл* воды и 60 *мл* $CH_3COOH$, выливают в воду, эфиром извлекают НП ангидрид **I**, т. пл. 32—33° (из петр. эф.). Кипячением ангидрида с 10%-ным KOH и подкислением получают ВП **I**, т. пл. 189—192° (из этилацетата). ВП **V** (48 час. кипячения с 30%-ным KOH) превращают в α,α′-диметил-α,α′-диэтилсукцинимид (**VI**) с т. пл. 97—99°. Кислотный гидролиз ВП **VI** приводит к НП ангидриду **I**. 10 *г* НП **V** гидролизуют аналогично ВП **V**, выделяют 9 *г* (неочищ.) ВП ангидрида **I**, т. кип. 124—126°/12 *мм*, т. пл. 40—42° (из петр. эф.). Гидролиз дает НП **I**, т. пл. 182—184° (из этилацетата). Щел. гидролиз НП **V** приводит к НП **VI**, т. пл. 92—95° (из лигр.); кислый гидролиз НП **VI** дает ВП ангидрид **I**. Аналогично IV синтезируют бисазонитрил, исходя из $CH_3COC_3H_7$, выход смеси нитрилов после кипячения с $CCl_4$ 21%; фракционированной кристаллизацией из лигроина выделяют только ВП α,α′-диметил-α,α′-дипропилсукцинонитрил (**VII**), т. пл. 83—85°. 10 *г* смеси нитрилов гидролизуют $H_2SO_4 + H_2O + HC_3COOH$ и неочищ. ангидрид гидролизуют, как описано выше, выделяют 1,9 *г* ВП **III**, т. пл. 173—175° (из этилацетата). Из **III** и $CH_3COCl$ получают ангидрид **III**, т. кип. 114—116°/ /12 *мм*. Из маточного р-ра после ВП **III** бензином осаждают 1,1 *г* НП **II**, т. пл. 166—167° (из $CH_3COOH$ + + лигр.); ангидрид, т. кип. 115—118°/14 *мм*; ВП **VII** соответствует ВП **II**. Электролизом моноэтилового эфира метилпропилмалоновой к-ты получают диэтиловый эфир **II**, выход 35%, т. кип. 119—120°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4468, $d_4^{20}$ 0,9704. Кислый гидролиз эфира приводит к ВП и НП **II**. Исходя из $CH_3COC_3H_7$-*изо* получают (после действия $CCl_4$) смесь нитрилов, выход 13%, из которой выделяют ВП α,α′-диметил-α,α′-диизопропилсукцинонитрил, т. пл. 67—68° (из бзн.). Гидролизом 10 *г* смеси нитрилов выделяют 1 *г* ВП **III**, т. пл. 169—172° (из этилацетата), ангидрид, т. пл. 65—66° (из бзн.). Из маточного р-ра после ВП **III** выделяют 0,7 *г* НП **III**, т. пл. 131—132° (из этилацетата + бзн.), ангидрид, т. пл. 78—79° (из бзн.). ВП **нитрил** отвечает ВП **III**. Электролизом моноэтилового эфира метилизопропилянтарной к-ты получают соответствующий диметиловый эфир $C_{14}H_{26}O_4$, выход 24%, т. кип. 125—130°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4558, $d_4^{20}$ 1,0035, который дает ВП и НП **III**. После разложения и гидролиза бисазонитрила, полученного из пинаколона, выделяют метил-(*трет*-бутил)-уксусную к-ту. Часть IV см. РЖХим, 1960, № 16, 64320.

Е. Караулова

6Ж51. **О простом методе производства β-бромпропионовой кислоты.** Voigtländer Wolfgang. Über ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von β-Brompropionsäure. «Chem. Techn.», 1960, 12, № 6, 343 (нем.).—Разработан метод получения β-бромпропионовой к-ты (I). Водн. р-р NaCN при 70—90° добавляют к этиленхлоргидрину (II), сырой водн. этиленциангидрин (III) после отделения NaCl переводят в I 40—60%-ной HBr. Этот метод не требует точной регулировки т-ры, более высокая т-ра примерно наполовину сокращает время процесса, отпадает промежуточная перегонка III, повышается выход **I**. К 500 *г* II при ~60° добавляют 305 *г* NaCN в 500 *мл* воды, поддерживают 70—90°, перемешивают 30 мин. при 90°, добавляют 2,2 *л* 40%-ной HBr, кипятят 2 часа, отгоняют воду и HBr, остаток экстрагируют $CCl_4$ или $CHCl_3$, получают 590—600 *г* **I**, т. пл. 59—61°.

Б. Руденко

6Ж52. **Исследование восстановления некоторых эпоксикислот с длинными цепями.** Julietti F. J., Mc Ghie J. F., Rao B. L., Ross W. A. Studies in the reduction of some long chain epoxy acids. «Chemistry and Industry», 1960, № 27, 874 (англ.).—При восстановлении $LiAlH_4$ в эфире *цис*-эпокси к-ты с длинными цепями дают диолы, *транс*-кислоты — эпоксиспирты; в тетрагидрофуране же из обоих стереоизомеров образуются диолы. *Цис*- и *транс*-9,10-эпоксиоктадекановые к-ты (I) с $LiAlH_4$ в эфире дают смесь 9- и 10-оксиоктадеканолов-1 с т. пл. 70°, а *транс*-I дает транс-9,10-эпоксиоктадеканол-1, т. пл. 49—50°. Восстановление $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране как из *цис*-, так и из *транс*-I дает смесь 9- и 10-оксиоктадеканолов-1. Показано, что в отличие от данных (РЖХим, 1954, № 8, 23370) и при каталитич. восстановлении *цис*- и *транс*-I разрыв оксиранового кольца происходит не по одному, а по двум направлениям.

Е. Караулова

6Ж53. **Синтез этилового эфира 4,6,9,11,14-пентакетопентадекановой кислоты и этилового эфира 4,6,9, 11,14,16,19-гептакетоэйкозановой кислоты.** Зотчик Н. В., Евстигнеева Р. П., Преображенский Н. А. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2259—2261.—В ходе исследования кляйзеновской конденсации этилового эфира (ЭЭ) левулиновой к-ты (I) (РЖХим, 1961, 3Ж63) и ЭЭ 4,6,9-трикетокаприновой к-ты (II) получены соответственно ЭЭ 4,6,9,11,14- пентакетопентадекановой к-ты (**III**, **IV** к-та), **IV** и ЭЭ 4,6,9,11, 14,16,19-гептакетоэйкозановой к-ты (**V**). В качестве побочного соединения в первом случае выделен эфир **II**. Полученные β-дикетоны дают красное окрашивание со спирт. р-ром $FeCl_3$, титруются NaOH и образуют Cu-производные. Разделение и очистку II—V проводят через медные еноляты (МЕ) (РЖХим, 1958, № 5, 14361), которые, согласно данным ИК-спектров, имеют хелатную структуру. Линейное строение II—V подтверждено результатами определения кол-ва $CH_3$-групп, связанных с C. К 5,65 *г* Na в виде проволоки в 100 *мл* эфира прибавляют 35,3 *г* **I** и оставляют на 5—6 час. при ~20°, Na-енолят отделяют, промывают эфиром и растворяют в 450 *мл* ледяной воды; р-р подкисляют 60 *мл* HCl (1 : 1), извлекают эфиром и экстракт упаривают в вакууме, остаток (14 *г*) растворяют в 250 *мл* $CH_3OH$ и прибавляют 100 *мл* насыщ. р-ра $(CH_3COO)_2Cu$, отделяют МЕ, промывают $CH_3OH$ и эфиром (по 20 *мл*), выход 7,5 *г*. Далее суспендируют МЕ в 30 *мл* сухого $CH_3OH$ и обрабатывают $H_2S$, упариванием фильтрата получают **III**, выход 17,08%. Метанольный маточный р-р после отделения МЕ упаривают в вакууме и остаток обрабатывают 50 *мл* эфира. Затвердевший МЕ отфильтровывают, промывают 20 *мл* безводн. эфира и высушивают на воздухе, выход 8,3 *г*. МЕ разлагают $H_2S$, получают **IV**, выход 18,4%. Из

эфирного маточного р-ра после удаления р-рителя выделяют 2,1 *г* II. К 1,9 *г* мелко раздробленного Na в 50 *мл* безводн. ксилола прибавляют 10 *г* II и нагревают 5—6 час., через 12 час. отделяют Na-енолят, выход 12,1 *г*. Енолят растворяют в 100 *мл* ледяной воды, извлекают эфиром, подкисляют 20 *мл* разб. HCl (1 : 1) и выделившееся масло извлекают 150 *мл* эфира и сушат $Na_2SO_4$. После удаления р-рителя в вакууме получают 4,8 *г* технич. V, из которого выделяют аналогично предыдущему опыту 2,7 *г* МЕ. Из метанольного маточного р-ра после растирания с эфиром выделяют 1,9 *г* МЕ. После разложения енолята $H_2S$ получают V в виде аморфного в-ва, выход 27,54%. Из эфирного маточного р-ра выделяют 0,8 *г* II. Г. Серебренникова

6Ж54. **Кляйзеновская конденсация эфиров β-метиллевулиновой кислоты.** Евстигнеева Р. П., Глыбина В. А., Окарт Е. В., Преображенский Н. А., «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 7, 2261—2263.—При сложноэфирной конденсации этилового эфира (ЭЭ) и метилового эфира (МЭ) β-метиллевулиновой к-ты (Ia, б) получены соответствующие эфиры 3,8-диметил-4,6,9-трикетокаприновой к-ты (IIa, б). Конденсация между Ia и Iб протекает с образованием IIб. Линейное строение IIa, б доказано окислением по Куну — Роту. Омыление IIa и IIб приводит к соответствующей к-те (III), идентифицированной через моносемикарбазон (МСК). Ia — б синтезированы из α-карбэтокси-Ia (IV), полученного при взаимодействии α-бромэтилметилкетона с $CHNa(COOR)_2$. IV подвергали избирательному омылению и декарбоксилированию. К $C_2H_5ONa$ (из 4 *г* Na в 100 *мл* спирта) прибавляют 40 *г* IV, т. кип. 118—120°/3 *мм*, и 3 *мл* воды, через 12 час. нагревают 1 час, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 100 *мл* воды и извлекают эфиром. Водн. р-р подкисляют HCl-к-той, извлекают 200 *мл* эфира, остаток после удаления р-рителя нагревают 3 часа при 150—160°, перегонкой получают Ia, выход 10,1 *г*, т. кип. 99—110°/14 *мм*, β-метиллевулиновую к-ту, выход 4,9 *г*, т. кип. 115—116°/3 *мм* и 5,5 *г* IV. К 1,68 *г* Na в виде проволоки в 100 *мл* сухого эфира прибавляют постепенно 23 *г* Ia, через 12 час. эфир декантируют, осадок промывают эфиром, растворяют в ледяной воде, подкисляют HCl-к-той, эфиром извлекают IIa, выход 30,6% (с учетом возвращенного Ia), т. кип. 160—162°/0.35 *мм*, $n^{20}D$ 1,4870, $d_4^{20}$ 1,1180, К р-ру 1 *г* IIa в 2,5 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 20 *мл* HCl (1 : 2) и нагревают 24 часа, горячий гидролизат обрабатывают 0,2 *г* активированного С, выделяют 50% III. МСК, т. пл. 180—181°. Аналогично из 7 *г* Iб и 0,56 *г* Na в 100 *мл* сухого эфира получают IIб, выход 37,5%, т. кип. 174—176°/0,5 *мм*. При взаимодействии эквимолярных кол-в Ia и Iб получают IIб, выход 30,4%, т. кип. 174—176°/0,5 *мм*. Г. Серебренникова

6Ж55. **Окисление надбензойной кислотой кротоновых и винилуксусных производных.** Rambaud R., Vessière M., Mme Oxydation perbenzoïque de dérivés crotoniques et vinylacétiques. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 6, 1114—1116 (франц.).—При действии надбензойной к-ты (I) на сложные эфиры олефиновых к-т получают α-эпоксиды с небольшими выходами, действие I на олефиновые к-ты приводит к α-диолам (р-ция усложняется в случае самопроизвольной дегидратации). Нитрилы не чувствительны к действию I. 35 *г* винилуксусной к-ты взаимодействуют с 56 *г* I в $CHCl_3$ (20°, 5 дней), отгоняют р-ритель, добавляют воду, нейтрализуют $NaHCO_3$, эфиром извлекают этиловый эфир 3,4-эпоксимасляной к-ты (II), выход 35%, т. кип. 71,5—72,5°/13 *мм*, $n^{19}D$ 1,425, $d_{19}$ 1,063; щел. гидролиз которого приводит к *транс*-γ-оксикротоновой к-те, т. пл. 107°, а кислый гидролиз — к 3-оксибутанолиду; фенилгидразон, т. пл. 101°. Аналогично действием I (10 дней) на эфиры кротоновой к-ты получают эфиры 2,3-II [приведены эфир, выход в %, т. кип. в °С/ *мм*, *nD*, *d* (т-ра)]: метиловый, 10, 85—86/48, 1,421, 1,091 (20); этиловый, 20, 93,5—94/45, 1,421, 1,039 (20); пропиловый, 10, 82—82,5/15, 1,430, 1,023 (18,5). Кислый гидролиз дает смесь 2,3-диоксимасляных к-т, т. пл. 74 и 81,5°, гидразиды, т. пл. 129,5 и 109°. Приведены спектры комб. расс. света эпоксиэфиров. Ф. Псальти

6Ж56. **Синтез рацемических стереоизомерных α-алкилпараконовых кислот.** Преображенский Н. А., Маурит М. Е., Базилевская Г. И., Смирнова Г. В., Эльманович М. М., Валаханович А. И., Персиянова Э., «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 7, 2250—2256.—Синтезированы рац. стереоизомерные α-метил-, α-этил-, α-пропил-, α-изопропилпараконовые к-ты (Ia, б, в, г). Из 217 *г* масляной к-ты при действии 253 *г* $SOCl_2$ (65—70°, 4 часа) получают хлорангидрид, который переводят при действии 434 *г* $Br_2$ (60—65°, 20—24 часа) в соответствующее α-бромпроизводное, а затем при добавлении 156 *г* спирта — в этиловый эфир (ЭЭ) α-броммасляной к-ты (II), выход 77,8%, т. кип. 69—71°/17 *мм*. Аналогично синтезируют RCHBrCOOR′ (здесь и далее приведены R, R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): $CH_3$, $C_2H_5$, 64,6, 53—54/17; *н*-$C_3H_7$, $C_2H_5$, 75, 84—85/10; *изо*-$C_3H_7$, $CH_3$, 71,6, 64—65/13. При кипячении (3—4 часа) 374 *г* II со спирт. р-ром

R—COOR′ VIIa R—COOR′ VIIб

$CHNa(COOC_2H_5)_2$ (из 337 *г* малонового эфира и 750 *г* 17,35%-ного спирт. р-ра $C_2H_5ONa$) получают α,α,β-бутантрикарбоновый эфир (III), выход 93,1%, т. кип. 160—167°/18 *мм*. Аналогично синтезируют RCH(COOR′)-$CH(COOC_2H_5)_2$: $CH_3$, $C_2H_5$, 82,8, 136—138/7; *н*-$C_3H_7$, $C_2H_5$, 70,2, 144—148/11; *изо*-$C_3H_7$, $CH_3$, 79,3, 151—156/13. 490 *г* III кипятят 10—12 час. с 1,96 *л* 18%-ной HCl до исчезновения слоев и упаривают досуха, выход этилянтарной к-ты (IV) 99,6%. Омылением соответствующих α,α,β-алкилтрикарбоновых эфиров получены алкилянтарные к-ты (приведены R, т. пл. в °С): $CH_3$, 110—111 (из воды); $C_2H_5$, 96—97 (из хлф.); *н*-$C_3H_7$, 93—94 (из бзл.); *изо*-$C_3H_7$, 116,5—117 (из сп.); 260 *г* IV кипятят с 1,04 *л* безводн. спирта в присутствии 20,8 *мл* конц. $H_2SO_4$, получают диэтиловый эфир IV (V), выход 77,6%. Аналогично получены ди-ЭЭ алкилянтарных к-т (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): $CH_3$, 78,4, 102/15, 1,4231, 1,0244; $C_2H_5$, 77,6, 117/17 1,4240, 0,9992; *н*-$C_3H_7$, 78,2, 107/9; *изо*-$C_3H_7$, 87,5, 114/7, 1,4296, 0,9970. К суспензии 93,3 *г* $CH_3ONa$ в 650 *мл* сухого толуола прибавляют 279 *г* V и 166 *г* $HCOOC_2H_5$. Через 48 час. (10—15°) приливают 426 *мл* ледяной воды, из органич. слоя выделяют 85 *г* V. Водн. слой нейтрализуют 20%-ной $H_2SO_4$, масло отделяют, водн. слой экстрагируют толуолом, из объединенного экстракта получают ди-ЭЭ α-этил-α′-формилянтарной к-ты (VI), выход 90,2%, т. кип. 117—119°/7, $n^{20}D$ 1,4496, $d_4^{20}$ 1,0860. Аналогично получены ди-ЭЭ α-алкил-α′-формилянтарных к-т (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): $CH_3$, 86,7, 121—127/9, 1,4530, 1,1140; *н*-$C_3H_7$, 86,1, 167—172/15, 1,4490, 1,0677; *изо*-$C_3H_7$, 79,1, 141—147/6, 1,4512, 1,0561. 199,2 *г* технич. VI восстанавливают (80—100 *ат*, 110—120°, 3—4 часа) в присутствии 20 *г* скелетного Ni и 200 *мл* безводн. спирта, фильтрат упаривают, перегонкой остатка в вакууме при 10 *мм* получают фракции: до 140°, 140—144° и 145—148°. Последние охлаждают до (15—12)° и кристаллы отделяют. Фильтрат вновь подвергают разгонке и вымораживанию. Получают 80 *г* жидкого стабильного (С) α-этилпараконового эфира (VIIa) и 76 *г* кристаллич. лабильной (Л) формы (VIIб). Общий выход VIIa и VIIб 96,8%, перекристаллизовывают из толуола и эфира. Синтезированы также ЭЭ α-R-параконовых к-т (приведены R, форма Л или С, т. кип. в °С/*мм* для

всех в-в, т. пл. в °C, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): $CH_3$, С, 138—140/11, —, 1,4486, 1,1470; $CH_3$, Л, 148—150/11, —, 1,4511, 1,1545; $C_2H_5$, С, 140—141/10, —, 1,4475, 1,1076; $C_2H_5$, Л, 148/10, 48—49, —, —; *н*-$C_3H_7$, С, 143—145/10, —, —, —: *н*-$C_3H_7$, Л, 150—151/10, 52—53, —, —; *изо*-$C_3H_7$, С, 148—150/8, —, 1,4478, 1,0832; *изо*-$C_3H_7$, Л, 154—155/8, 54—55, —, —. 59 *г* VIIб кипятят 4 часа с 177 *мл* 10%-ной HCl, упаривают в вакууме, остаток сушат и перекристаллизовывают из толуола. **VIIа** омыляют при нагревании 8—10 час. Так же получены **Iа, г** (приведены **I**, для формы С и Л выход в %, т. пл. в °C, т. пл. смешанной пробы С и Л): **а**, 52,1, 58,3, 94—94,5 (из $C_4H_9OH$), 128,5—130 (из $C_4H_9OH$), 79—80,5; **б**, 70, 79,6, 87,5—88 (из сп.), 89—90 (из толуола), 64—67; **в**, 70,3, 81,1, 82—83 (из бзл.) 155—156 (из бзл.), 69—72; **г**, 68, 69,7, 94—95 (из бзл.), 161—162 (из воды), 76—78.
Г. Серебренникова

6Ж57. **Синтез оптически активных α-алкил-γ-бутиролактон-β-карбоновых (α-алкилпараконовых)-кислот.** Маурит М. Е., Штернберг Р. П., Пахомов А. М., Базилевская Г. И., Смирнова Г. В., Преображенский Н. А. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2256—2259.—Осуществлено расщепление стабильных рац. α-R-параконовых к-т (I) с помощью стрихнина и лабильных рац. α-R-параконовых к-т (II) с помощью бруцина на оптически активные изомеры. К р-ру 5 *г* I (R = *изо*-$C_3H_7$) (т. пл. 94—95°) в 12 *мл* воды прибавляют при 80° 9,7 *г* стрихнина, нагревают 2 часа при 80°, через 12 час. (0°) выделяют и перекристаллизовывают из воды стрихниновую соль **Iа** (R = *изо*-$C_3H_7$) (**IIIа**), выход 77,5%. Концентрированием фильтрата при 30—40° и 10 *мм* до 1/3 первоначального объема с последующей обработкой спиртом выделяют стрихниновую соль **Iб** (R = *изо*-$C_3H_7$) (**IIIб**), выход 70,7%. К насыщ. р-ру 5,7 *г* **IIIа** в 114 *мл* воды прибавляют при охлаждении вычисленное кол-во 0,2 н. KOH, фильтрат экстрагируют эфиром, нейтрализуют 5%-ной HCl, упаривают в вакууме досуха, из сухого остатка эфиром извлекают **Iа** (R = *изо*-$C_3H_7$), выход 83,6%, т. пл. 89—90° (из воды), $[\alpha]^{18}D$ —48,5° (*с* 3,650; вода). Из 10 *г* **IIIб** в 30 *мл* воды, аналогично получают **Iб** (R = *изо*-$C_3H_7$), выход 93,2%, т. пл. 89—89,7° (из бзл.), $[\alpha]^{19}D$ +46,3° (*с* 3; вода). При взаимодействии 26,9 *г* I (R = $C_2H_5$) с 53,46 *г* стрихнина в 55 *мл* воды выделяют 39,5 *г* соли **Iа** (R = $C_2H_5$) (**IVа**), которую перекристаллизовывают дважды из воды, выход 78,3%. Из фильтрата выделяют стрихниновую соль **Iа** (R = $C_2H_5$) (**IVа**), которую перекристаллизовывают дважды из воды, выход 78,3%. Из фильтрата выделяют стрихниновую соль **Iб** (R = $C_2H_5$) (**IVб**), которую перекристаллизовывают из безводн. спирта, выход 64,2%. Из 32,8 *г* **IVа** в 636 *мл* воды, получают **Iа**, R = $C_2H_5$, выход 80,5%, т. пл. 105—105,5° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ —58,3° (*с* 3,8835; вода). Из 26,9 *г* **IVб** в 80 *мл* воды, выделяют **Iб**, R = $C_2H_5$, выход 90,3%, т. пл. 104,5—105,5° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +58,55° (*с* 3,9126; вода). Нагреванием 1 час р-ра 2,2 *г* II, R = $CH_3$ (т. пл. 125—126°) в 12 *мл* воды с 6 *г* бруцина при 50—55° получают 65,7% бруциновой соли **IIа**, R = $CH_3$, т. пл. 118—123° (из воды; 1 : 3), $[\alpha]^{20}D$ —20,7° (*с* 2,548; хлф.); из фильтрата аналогично **IIб** с последующей обработкой ацетоном выделяют 72,9% бруциновой соли **IIб** (R = $CH_3$) (**Vб**), т. пл. 137—140°, $[\alpha]^{20}D$ —31,8° (*с* 10,944; хлф.). Аналогично получению **Iа**, R = *изо*-$C_3H_7$, выделяют **IIа** и **б**, R = $CH_3$, выход 70,1% и 74,7%, т. пл. 123—124° (из бзл.), и 122,5—124°, $[\alpha]^{20}D$ +19,7° (*с* 9,908; вода) и $[\alpha]^{20}D$ —19,5° (*с* 10,188, вода) соответственно. Т-ра плавления смешанной пробы **IIа** и **б**, R = $CH_3$, 129—130°. При взаимодействии 30 *г* II, R = $C_2H_5$ (т. пл. 89—90°) с 73,5 *г* Б в 150 *мл* воды получают соль **IIа** (R = $C_2H_5$) (**VIа**), выход 96,9%, т. пл. 99—102°. Из фильтрата после упаривания в вакууме и промывания сухого остатка 100 *мл* ацетона получают бруциновую соль **IIб** (R = $C_2H_5$) (**VIб**), выход 74,8%, т. пл. 105—107°. Из 50,8 *г* **VIа** в 660 *мл* воды выделяют **IIа**, R = $C_2H_5$, выход 68,7%, т. пл. 121—122°, $[\alpha]^{20}D$ +53,55° (*с* 4,426; вода). Из **VIб** выделяют **IIб**, R = $C_2H_5$, выход 72,2%, т. пл. 120—120,5°, $[\alpha]^{20}D$ —53,75° (*с* 3,915; вода). Г. Серебренникова

6Ж58. **Синтез диацетиленовых макроциклических лактонов.** Бергельсон Л. Д., Молотковский Ю. Г., Шемякин М. М. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 6, 1139.—Разработан метод синтеза диацетиленовых макроциклич. лактонов (I) из эфиров (II) ω-ацетиленовых к-т с ацетиленовыми спиртами путем окислительной конденсации II в кипящем 5%-ном р-ре $(CH_3COO)_2Cu$ в смеси эфира с пиридином (1 : 3) в условиях высокого разбавления (конечная конц-ия 0,1%). Приведены II, т. пл. в °C, **I**, выход в %, т. пл. в °C: бутин-3-иловый эфир ундецин-10-овой к-ты (**III** к-та), 33,8—34,2, пентадекадиин-10,12-олид (**IV**), 80, 55,5— 56; 2-метилбутин-3-иловый эфир III, —, (т. кип. 104°/0,25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4585, $d_4^{20}$ 0,9219), 14-метилпентадекадиин-10,12-олид (**V**), 60, 30,4—31,4. Гидрированием **IV** получен пентадеканолид. Приведены данные УФ-спектров **I** и ИК-спектра **V**. Л. Бергельсон

6Ж59. **Некоторые реакции N-оксиметилдодеканамида.** Petterson R. C., Brownell H. R. Some reactions of N-hydroxymethyldodecanamide. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 843—845 (англ.).—При взаимодействии $C_{11}H_{23}CONHCH_2OH$ (**I**) с 1-нафтилизоцианатом (**II**) или при р-ции Шоттен — Баумана вместо ожидаемых продуктов образуется $C_{11}H_{23}CON(CH_2OH)CH_2NHCOC_{11}H_{23}$ (**III**). Строение **III** установлено сравнением ИК-спектров **I**, **III** и $(C_{11}H_{23}CONHCH_2)_2O$ (**IV**). 10 *г* лаурамида, 14 *г* 36%-ного $CH_2O$, 1,15 *мл* 30% NaOH и 90 *мл* $CH_3OH$ кипятят 2 часа, выделяют **I**, выход 88%, т. пл. 110—111° (из сп.), ацетат, т. пл. 74° (из ацетона + изопентана). 1,15 *г* **I** нагревают при ~100° с 0,9 *г* **II**, лигроином извлекают ~1 *г* **III**, т. пл. 106—106,5° (из сп.); р-цию воспроизвести не удалось. К 1 *г* **I** прибавляют 10%-ный KOH и 1 *мл* $C_6H_5COCl$, взбалтывают 1 час (~20°), фильтруют, осадок перекристаллизовывают из спирта и $CHCl_3$; из маточного р-ра выделяют 0,08 *г* **III**. 1 *г* лаурамида, 2 *мл* 36%-ного $CH_2O$, 1 *мл* 5%-ной $H_2SO_4$ и 10 *мл* дихлорэтана кипятят 1,5 часа, выделяют **IV**, выход (неочищ.) 57%, т. пл. 155—156° (из сп.). Е. Караулова

6Ж60. **Производные ундецен-10-овой кислоты.** Попова Е. Г., Крафт М. Я. «Ж. общ. химии, 1960, 30, № 6, 1787—1791.—Получены ундецин-10-овая к-та (**I**) (выход 51,8%), хлорангидрид **I** (получен двумя известными методами, выход 90 и 82% соответственно) и ряд производных **I**. Приведены в-во, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C, выход в %: амид, 99,5—101,5 (из этилацетата), 74; метиламид, 40—41 (из петр. эф.), 90; N-ундециноилбензимидазол, 65—66 (из петр. эф.-сп.), 88; тиосемикарбазид (**II**), 125—126 (из бзл.-сп.), —; изотиоцианат, 179/17, 70; N-ундециноил-N′-*п*-фенетилтиомочевина (**III**), 69—70 (из сп.), 77; *п*-хлорфениловый эфир, 163/1, 28—29, 77; уреид, 168, (из сп.), 60; *п*-бромфенациловый эфир, 71,5, 75; бутиловый эфир, 170/16, 70; Cu-соль (**IV**), 119—120, —; **IV** является нестойким соединением и при 3-часовом нагревании пре-

вращается в эйкозадиин-9,-11-дикарбоновую-1,20 к-ту (V), т. пл. 112—113,5°. Строение V подтверждено встречным синтезом: к р-ру 18,2 *г* I в 150 *мл* спирта добавляют 9,9 *г* CuCl и 30 *г* $NH_4Cl$ в 150 *мл* 0,08 н. HCl, встряхивают в атмосфере $O_2$, подкисляют, осадок промывают водой, получают 75% V. II и III обладают активностью (in vitro) в отношении палочки человеческого туберкулеза, а IV нейтрализует (in vitro) вирус гриппа. И. Протопопов

6Ж61. **О взаимодействии азодикарбонового эфира с гем-диалкилбутадиенами.** Левина Р. Я., Шабаров Ю. С., Кузьмин М. Г. «Докл. АН СССР», 1960, 131, № 5, 1080—1083.—Взаимодействие азодикарбонового эфира (I) с гем-диалкилбутадиенами протекает не по типу диенового синтеза, а как р-ция замещающего присоединения, продукты которой представляют собой монозамещ. гидразодикарбоновые эфиры. Так, из I и 2,5-диметилгексадиена-2,4 образуется $(CH_3)_2C{=}$ $={CHCH}{=}C(CH_3)CH_2R$ (II) [R здесь и далее $N(NHCOOC_2H_5)COOC_2H_5$], из I и 2,4-диметилпентадиена-1,3 — смесь изомерных $CH_2{=}C(CH_3)CH{=}C(CH_3)CH_2R$ (III) и $RCH_2C({=}CH_2)CH{=}C(CH_3)_2$ (IV). Строение II—IV подтверждено гидрированием в соответствующие алкилгидразодикарбоновые жиры и омылением эфиров в монозамещ. гидразины и расщеплением гидразинов с образованием нециклич. углеводородов. Прибавляют 35 *г* I к 0,2 моля диена I в бензоле, через 5—7 час. (20°) перегонкой выделяют II—IV. II или смесь III—IV гидрируют в спирте над Pd на холоду, получают 90—92% 2,4-диметилпентил-1 (V) или 2,5-диметилгексил-1-гидразодикарбонового эфира (VI). 0,1 моля II или VI, 29 *г* KOH кипятят в 100 *мл* спирта 4 часа, перегонкой р-ра выделяют 2,5-диметилгексадиен-2,4-ил-1-гидразин (VII) или 2,5-диметилпентил-1-гидразин (VIII). Разложение VIII в присутствии HgO дает 2,4-диметилпентан. Приводятся в-во, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$: II, 185—187/15, 1,4738, 1,0390; смесь III—IV (выход 75%), 172—175/10, —, —; V, 169—170/10, 1,4530, 1,0207; VI, 175—176/8, 1,4570, 1,0120; VII, 88—90/2 (разл.), —, —, *n*-нитробензилиденовое производное (НБ), т. пл. 303° (из $CH_3COOH$); VIII, 84—85/25, 1,4550, 0,8533, НБ, т. пл. 112—113° (из $CH_3COOH$).
И. Протопопов

6Ж62. **Реакция цианамида с окисью этилена. V.** Кретов А. Е., Матвеев И. С. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 6, 1837—1841.—Реакция цианамида с избытком окиси этилена приводит к сложной неперегоняющейся смеси производных 2-иминооксазолидина. Методом адсорбционной хроматографии на картофельном крахмале из продуктов р-ции выделены 2-имино-3-β-оксиэтилоксазолидин-1,3 (I), 2-N-β-оксиэтилимино-3-β-оксиэтилоксазолидин-1,3 (II) и 2-N-β-оксиэтилимино-3-(5′-окси-3′-оксапентил)-оксазолидин-1,3 (III). Строение I подтверждено щел. гидролизом его метилового эфира (Ia), при котором в-во распадается на $CH_3NH_2$, $K_2CO_3$ и β-метокси-β′-оксидиэтиламин (IV) (т. кип. 155—165°/3 *мм*, $n^{19,5}D$ 1,4692). Омыление диметилового эфира II (IIa) аналогично привело к $CH_3OCH_2CH_2NH_2$ (V), $K_2CO_3$ и IV, а диметиловый эфир III (IIIa) дал в этих условиях V, $K_2CO_3$ и полуэфир $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$ (VI), т. кип. 135—145°/3 *мм*, $n^{21}D$ 1,4780. 0,5 моля $CNNH_2$, 1,1 моля окиси этилена, 20 *мл* $Ca(OH)_2$ и 75 *мл* $C_6H_6$ нагревают 2,5 часа при 80—85°, смесь экстрагируют $CHCl_3$, р-р вводят в колонку и вымывают III хлороформом. Нерастворимый в $CHCl_3$ остаток обрабатывают горячим ацетоном, хроматографируют и вымывают ацетоном II. Нерастворимый в ацетоне I извлекают метанолом и так же очищают хроматографированием. Смесь 0,05 моля I—III и 0,12 моля $(CH_3)_2SO_4$ нагревают 3 часа при 60—70°, промывают $CHCl_3$ и ацетоном, остаток растворяют в метаноле и хроматографируют на силикагеле, вымывая метанолом соли Ia—IIIa и метилсерной к-ты, которую нейтрализуют 0,5 н. р-ром KOH, отгоняют воду и извлекают Ia—IIIa метанолом. Приводятся в-во, $n^{18}$, $d_{18}^{18}$: I, 1,5210, 1,2312; II, 1,5361, —; III, 1,5065, 1,2210. Ia, $n^{25}$ 1,4858; IIa, 1,5085; IIIa, $n^{28}$ 1,4790. Для сравнения с VI синтезирован $CH_3OCH_2CH_2NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (в оригинале назван 1-метокси-8-окси-3-окса-6-азаоктаном), т. кип. 135—145°/3 *мм*, $n^{21}D$ 1,4760. См. также РЖХим, 1958, № 20, 67452; 1959, № 9, 31316. Г. Кондратьева

6Ж63. **О синтезе 1,4-динитробутадиена-1,3.** Новиков С. С., Корсакова И. С., Бабиевский К. К. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 5, 944—945.—Описан синтез 1,4-динитробутадиена-1,3 (I). К 140 *мл* $CH_3NO_2$ (II) в 140 *мл* $CH_3OH$ при 5° одновременно по каплям прибавляют 0,2 моля 30%-ного $(CHO)_2$ и 16 *г* NaOH в 24 *мл* воды, перемешивают 1 час (0°), добавляют 100 *мл* воды, насыщают $SO_2$ и извлекают II. Дробной кристаллизацией экстракта выделяют 1,4-динитробутандиол-2,3 (IIIa), выход 40,5%, т. пл. 134° (из II) и изомер 1,4-динитробутандиола-2,3 (IIIб), выход 40%, т. пл. 89,5—90° (из II + хлф.). 0,011 моля IIIa кипятят в 25 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 5 *мл* $CH_3COCl$; по окончании р-ции выливают в воду, выделяют 1,4-динитро-2,3-диацетоксибутан (IV), выход 85,5%, т. пл. 91,5—92° (из сп.). Аналогично из 1 *г* IIIб получен второй изомер IV, выход 82%, т. пл. 80,5—81° (из сп.). 0,01 моля IV в 75 *мл* $CHCl_3$ и 0,001 моля $KHCO_3$ кипятят 4 часа, фильтрат упаривают, выделяют I, выход ~100%, т. пл. 146,5—147° (из $CHCl_3$). Приведены данные ИК-спектров I. Е. Караулова

6Ж64. **Присоединение алифатических β-нитроспиртов к виниловым эфирам.** Новиков С. С., Швехгеймер Г. А. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 2, 307—310.—Присоединением β-нитроспиртов к эфирам $CH_2{=}CHOR$ (I, здесь и далее R = а $C_2H_5$, б *изо*-$C_3H_7$, в *н*-$C_4H_9$) в присутствии HCl получены $CH_3CH(OR)OCH_2CH_2NO_2$ (II), $CH_3CH(OR)CH(CH_3)CH_2NO_2$ (III) и $CH_3CH(OR)OCH_2C(NO_2)_2CH_3$ (IV), $CH_3CH(OC_2H_5)OCH(CH_3)CH(CH_3)NO_2$ (V) и $CH_3CH(OC_2H_5)OCH_2C(NO_2)_3$ (VI). Все II—VI легко омыляются при нагревании с 5%-ной $H_2SO_4$, регенерируя исходный нитроспирт. К 9,1 *г* $CH_2OHCH_2NO_2$ и 0,5 *мл* абс. эфира, насыщенного HCl-газом, прибавляют при 25—30° 15 *мл* Ia (или 20 *мл* Iб, Iв), через 20 час. перегонкой смеси выделяют IIa (или IIб, IIв). Аналогично получены III—VI. Приводятся в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$: IIa, 65, 85—87/4, 1,4331, 1,0964; IIб, 55, 83—85/3, 1,4244, 1,0458; IIв, 59, 98—101/4, 1,4300, 1,0284; IIIa, 65, 72—74/3, 1,4332, 1,0694; IIIб, 50, 75—77/3, 1,4261, 1,0227; IIIв, 75, 92—94/3, 1,4306, 1,0060; IVa, 89, 96—99/4, 1,4405, 1,2103; IVб, 66, 99—102/4, 1,4335, 1, 1526; IVв, 70, 116—120/5, 1,4367, 1,1196; V, 83, 73—75/3, 1,4270, 1,0300; VI, 67, 84—86/3, 1,4435, 1,2943. В. Г.

6Ж65. **Об образовании двух разновидностей динитрата диэтиленгликоля.** Hackel J., Kuboszek R. On the formation of two variaties of diethylene-glycol dinitrate. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 4, 143—145 (англ.; рез. русск.).—Показано, что динитрат диэтиленгликоля (I), синтезированный нитрованием диэтиленгликоля смесью $HNO_3$ (50%), $H_2SO_4$ (45%) и воды (5%) при 7°, существует в двух полиморфных модификациях: лабильной, т. пл. —11,2° (Ia), и стабильной, т. пл. 2,0° (Iб). Прибавление к охлажденному до т-ры от —20 до —30° I 10 вес.% инфузорной земли или толченой стеклянной ваты приводит к Ia, а прибавление $KNO_3$ дает Iб. Охлажденный до —15° I при прибавлении затравки Ia или Iб дает соответствующую модификацию. Прибавление затравки Iб к охлажд. Ia вызывает образование Iб; обратного превращения не происходит. С помощью описанного ранее (Hackel J., Roczniki chem., 1936, 16, 213) метода изучены бинарные системы Ia и Iб с 2,4,6-тринитробензолом (II) и с тринитротолуолом (III) и показано, что они образуют следующие эвтектики (перечисляются бинарная смесь, т. пл. эвтектики в °С, содержание в ней Ia или соответственно Iб в вес.%):

Ia + II, —15,5, 17; Iб + II, 3,0, 20,5; Ia + III, —13,2, 8,0; Iб + III, —1,4, 11,5. В. Андреев

6Ж66. **Аминоспирты ацетиленового ряда. I. Получение 1,1-дизамещенных 4-диалкиламинобутин-2-олов-1.** Либман Н. М., Кузнецов С. Г. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 4, 1197—1202.—Третичные ацетиленовые карбинолы $RR'C(OH)C{\equiv}CH$ (I) вступают в р-цию Манниха и образуют замещ. аминобутинолы $RR'C(OH)C{\equiv}CCH_2NR_2''$ (II) в обычных условиях аминометилирования, но в каталитич. присутствии соединений меди. Для доказательства строения II, $R = R' = C_6H_5$, $R'' = C_2H_5$ (IIa) и II, $R = R' = C_6H_5$, $R'' = -(CH_2)_5-$ (IIб) получены также взаимодействием $R_2NCH_2CHBr{=}CH_2$ (III), амида Na и $(C_6H_5)_2CO$ (IV). 1 *г* I, $R = R' = C_6H_5$, 0,2 *г* параформа и 0,4 *г* $(C_2H_5)_2NH$ нагревают с 0,01 *г* CuCl в 5 *мл* диоксана, выливают в разб. HCl, промывают эфиром и выделяют IIa аммиаком. 1 *г* Ia, 0,8 *г* $(CH_2)_5NH \cdot HCl$, 1,5 *мл* формалина и 0,01 *г* ацетиленида Cu и 5 *мл* спирта нагревают при 80—90°, обрабатывают, как описано выше, и получают IIб. Так же в спирт. или диоксановом р-ре синтезированы все остальные II. Приводятся R, R′, R″, продолжительность нагревания в час., выход II, т. пл. в °C, р-ритель кристаллизации, т. пл. хлоргидрата в °C: $C_6H_5$, $C_6H_5$, $C_2H_5$, 1,5, 86, 96,5—97,5, гексан, 174,5—175 (из диоксана); $C_6H_5$, $C_6H_5$, $R_2'' = (CH_2)_5$, 4, 87,5, 135,5—136,5, дибутиловый эфир, 199—200 (из *изо*-$C_3H_7OH$); $C_6H_5$, $C_6H_5$, $CH_3$, 1,5, 81,8, 141—142, бензол, 200,5—201 (из *н*-$C_4H_9OH$); $C_6H_5$, *цикло*-$C_6H_{11}$, $C_2H_5$, 1,5, 95,8, 86,5—87, гексан, 168 (из ацетона); $CH_3$, $CH_3$, $C_2H_5$, 2, 81,2, — (т. кип. 92°/4 *мм* и 104°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4614), —; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, 2, 80,6, — (т. кип. 105,5—106°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4650), —. 1-диэтиламино-2-(9′-окси-9′-флуоренил)-пропин-2 (IIв) получен нагреванием I, $(C_2H_5)_2NH$, параформа и ацетиленида Cu в диоксане 1 час; IIв выкристаллизовывался при охлаждении р-ра, выход 79,5%, т. пл. 208,5—209° (разл.), хлоргидрат, т. пл. 213—214° (из *изо*-$C_3H_7OH$). К $NaNH_2$ (из 2,2 *г* Na в 100 *мл* $NH_3$) прибавляют 8 *г* III, $R = C_2H_5$, перемешивают 3 часа, добавляют 7,6 *г* IV в эфире, испаряют $NH_3$, нагревают 1,5 часа, гидролизуют водой и извлекают IIa разб. HCl, выход 65%. Выход IIб из N-пиперидино-2-бромпропена-2 76,5%. С. Рейтбурд

6Ж67. **Сложные эфиры карбоновых кислот и α-диалкиламиноспиртов.** Böhme H., Köhler E. Carbonsäureester von α-Dialkylaminoalkanolen. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 15, 523 (нем.).—Взаимодействием $(R_2N)_2CH_2$ или $R_2NCH_2OR'$ с $(R''CO)_2O$ (I) при ~20° получены $R''COOCH_2NR_2$ (указаны R, R″, т. кип. в °C/*мм*, $n^{21}D$): $CH_3$, $CH_3$, 48—50/44, 1,4120; $C_2H_5$, $CH_3$, 64/20, 1,4226; $CH_3$, $C_6H_5$, 108/2, 1,5440. Аналогично из $[CH_2(CH_2)_nN]_2CHR$ и I ($R'' = CH_3$) синтезированы $CH_3COOCH(R)[N(CH_2)_nCH_2]_2$ [приведены R, *n*, т. кип. в °C/*мм*, $n^tD$ (т-ра)]: H, 4, 40—41/1, 1,4450 (21); $C_6H_5$, 5, 76—80/0,01, 1,5990 (20). О. Нефедов

6Ж68. **Аминокислоты из метилового эфира формамидомалоновой кислоты.** Meek John S., Minkowitz Stanley, Miller Mary Margaret. Amino acids from methyl formamidomalonate. «J. Organ. Chem.», 1959, 24, № 10, 1397—1399 (англ.).—Конденсация галоидных алкилов и $HCONHCH(COOCH_3)_2$ (I) с последующим омылением эфиров $HCONHCR(COOCH_3)_2$ (II) представляет более удобный способ синтеза аминокислот, чем получение их с помощью $CH_3CONHCH(COOC_2H_5)_2$; преимущество первого метода заключается в легкой очистке и быстром гидролизе II. Смесь 10 *г* I, 50 *мл* $CH_3OH$, 5,4 *г* Na и 9 *г* *н*-$C_4H_9Br$ кипятят 12 час., разбавляют водой и извлекают хлороформом II, $R =$ *н*-$C_4H_9$ [IIa, выход 37%, т. пл. 109,5° (из метанола)]. Приводятся R, выход II в %, т. пл. в °C, р-ритель перекристаллизации: $CH_2COOC_2H_5$ (IIб), 47, 93—94, водн. метанол; *н*-$CH_3OC_6H_4CH_2$ (IIв), —, (6,6 *г* из 8,5 *г* I), 120—120,5, метанол, бензол; $C_6H_5CH_2$ (IIг), 75, 153—154, водн. метанол. I не алкилируется вторичными галоидалкилами $C_4$. 0,2 *г* IIв кипятят 1,5 часа с 50 *мл* постоянно кипящей HBr, упаривают в вакууме, полученный *dl*-тирозин очищают на ионообменной колонке, выход 98%. Приводятся в-во, кол-во его в *г* на 50 *мл* HBr, время гидролиза в час., продукт р-ции, выход в %: IIб, 1, 1,5, *dl*-аспарагин, 80; IIa, 0,47, 1, норлейцин, 85; IIг, —, 1, *dl*-фенилаланин, 100. Для сравнения синтезированы *н*-$C_4H_9C(NHCHO)(COOC_2H_5)_2$, т. пл. 81—81,8° (из водн. сп.) и $CH_3CONHC$(*н*-$C_4H_9$)$(COOCH_3)_2$, т. пл. 99—100° (осажден петр. эф. из р-ра в $C_6H_6$). Г. Кондратьева

6Ж69. **Синтез меркаптоаминосоединений. IV. Синтез β-меркаптоэтиламина и 1-амино-2-меркаптобутана.** Маркова Ю. В., Кузьмина К. К., Щукина М. Н. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 3, 1039—1043.—По схеме, описанной ранее (РЖХим, 1959, № 3, 8192), синтезированы хлоргидрат β-меркаптоэтиламина (I) и хлоргидрат 1-амино-2-меркаптобутана (II). Описан простой способ получения этиленимина (III) с выходом 50,6%, считая на этаноламин (IV). К 360 *мл* HCl-к-ты прибавляют за 1—1,5 часа при 15—50° 200 *г* IV, р-р упаривают в вакууме досуха, получают 300 *г* хлоргидрата IV (V), т. пл. 79—82°. В горячий V добавляют дихлорэтан (VI) и отгоняют его, удаляя влагу, вновь добавляют 600 *мл* VI, затем за 30—40 мин. 288 *мл* $SOCl_2$, перемешивают (20°, 1 час и еще 50—60°, 4 часа), получают 98% $ClCH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$ (VII), т. пл. 141—144°. К 342 *г* VII в 400 *мл* $H_2O$ добавляют 227 *г* NaOH в 600 *мл* $H_2O$, затем при т-ре < 30° за 30 мин. 222 *мл* $CS_2$, после чего 2 *л* $C_2H_5OH$, перемешивают до снижения т-ры до 20°, упаривают в вакууме досуха, добавляют 200 *мл* воды; получают 2-меркаптотиазолин (VIII), выход 60%, т. пл. 102,5—104,5° (из $H_2O$). 207 *г* VIII и 5 *л* 20%-ной HCl кипятят 50 час., упаривают досуха, растворяют в 3 *л* безводн. спирта и осаждают эфиром I, который отделяют через 24 часа при 0°, выход 71,5%, т. пл. 67—69°. 342 *г* VII нагревают с 225 *г* NaOH в 900 *мл* воды, отгоняя III до т-ры паров 100°; выход 51,7%, т. кип. 54—57°. Гидрированием 78,5 *г* 1-нитро-2-оксибутана в спирте над скелетным Ni (20°, 2 часа, начальное давл. 160 *ат*) получают 1-амино-2-оксибутан (IX), выход 65%, т. кип. 77—79°/20 *мм*. Упаривают досуха в вакууме р-р 14,1 *г* IX в 159 *мл* 1 н. HCl, добавляют 24 *мл* $SOCl_2$, через 7 час. осаждают эфиром $C_2H_5CHClCH_2NH_2 \cdot HCl$ (X), выход 87%, гигроскопичен. К 20 *г* X в 150 *мл* воды прибавляют 9 *мл* $CS_2$ и 45 *мл* 40%-ного р-ра NaOH (т-ра < 90°) через 30 мин., подкисляют HCl-к-той, выход 2-меркапто-5-этилтиазолина (XI), 50%, т. пл. 73—75°; 0,8 *г* XI и 20 *мл* конц. HCl при 185—190°, 5 час., упаривают досуха в вакууме, растворяют в абс. $C_2H_5OH$ и осаждают эфиром II, выход 50%, т. пл. 134—138°. Гидролиз VIII требует 50 час. кипячения с 20%-ной HCl, гидролиз 5-метил-2-меркаптотиазолина 90—100 час. Сообщение III см. РЖХим, 1959, № 3, 8192. Л. Нахапетян

6Ж70. **Синтез и свойства полихлордиалкилсульфидов.** Фрейдлина Р. Х., Петрова Р. Г., Терентьев А. Б. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.» 1960, № 5, 842—846.—В развитие работы (РЖХим, 1959, № 24, 86528) показано, что присоединение $C_2H_5SCl$ (I) и $CH_3CHClCH_2SCl$ (II) к $CCl_3CH{=}CH_2$ (III) идет против правила Марковникова с образованием $CCl_3CH(CH_2Cl)SC_2H_5$ (IV) и $CCl_3CH(CH_2Cl)SCH_2CHClCH_3$ (V) соответственно. $CCl_3CH(CH_2Cl)SCl$ (VI) легко присоединяется к $CH_3CH{=}CH_2$ (VII), $(CH_3)_2C{=}CH_2$ (VIII) и стиролу (IX) с образованием полихлордиалкилсульфидов. К р-ру 23 *г* III в 30 *мл* абс. $CCl_4$ медленно прибавляют 14 *г* I при т-ре от —5 до —10°, нагревают 1 час при 50°, получают IV, выход 83%, т. кип. 84—86°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5308, $d_4^{20}D$ 1,4204. Окислением IV $H_2O_2$ в лед. $CH_3COOH$ (X) при нагревании получен $CCl_3C(SO_2C_2H_5){=}CH_2$ (XI), т. пл. 39,5—40° (из сп.). К 20 *г*

IV прибавляют при ~20° р-р 6 *г* KOH в этилцеллозольве, нагревают 30 мин. при ~100°, разбавляют водой, из органич. слоя выделяют 57% смеси $CCl_2=C(CH_2Cl)SC_2H_5$ (XII) и $CCl_3C(SC_2H_5)=CH_2$ (XIII), т. кип. 72—76°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5404, $d_4^{20}$ 1,3576. 10 *г* смеси XII и XIII нагревают 3 часа с 20 *мл* **X** и 5 *мл* конц. HCl, разбавляют водой, из органич. слоя отгоняют 1,5 *г* $CCl_3COCH_3$ (XIV), т. кип. 55—60°/60 *мм*. 0,8 *г* **XIV** обрабатывают р-ром 1 *г* 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$ (**XV**) в 1,5 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 10 *мл* спирта, получают $CH_3C(COOC_2H_5)=NNHC_6H_3(NO_2)_2$ (**XVI**), выход 95%, т. пл. 148—149° (из сп.). Р-р 0,4 *г* тиомочевины (**XVII**) и 1 *г* смеси XII и XIII в 10 *мл* спирта кипятят 3 мин., добавляют р-р 0,8 *г* пикриновой к-ты в спирте, отфильтровывают пикрат $CCl_2=C(SC_2H_5)CH_2SC(NH_2)=NH$, выход 50%, т. пл. 168—169° (из сп.). 69 *г* смеси XII и XIII обрабатывают р-ром 28 *г* **XVII** в спирте, упаривают, из остатка экстрагируют теплым эфиром XIII, выход 18,8%, т. кип. 54°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5355, $d_4^{20}$ 1,3427. Действием **XV** на XIII получен **XVI**. Р-цией 4,5 *г* XIII с $H_2O_2$ в X получено 4 *г* **XI**, т. пл. 40,5—41,5°. В присутствии $FeCl_3$ при ~20° **XIII** лишь в незначительной степени изомеризуется в **XII**. **XIII** легко гидролизуется по C—S-связи, а **XII** не изменяется при нагревании со смесью X и конц. HCl. В р-р 10 *г* **VI** в 200 *мл* X пропускают 30 мин. **VII**, через ~24 часа разбавляют водой, из органич. слоя экстрагируют эфиром V, выход 43,5%, т. кип. 128—128,5°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5428, $d_4^{20}$ 1,4717. В $(CH_3CHClCH_2)_2S$, $n^{20}D$ 1,5170, $d_4^{20}$ 1,1894, пропускают $Cl_2$ при ~20°, отгоняют **II**, т. кип. 35—40°/4 *мм*. 3,6 *г* II медленно прибавляют при ~20° к 7 *г* **III**, через ~24 часа нагревают 1,5 часа при 60°, выделяют **V**, т. кип. 114—116°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5433, $d_4^{20}$ 1,4688. К р-ру 20 *г* **VI** в 150 *мл* **X** прибавляют 13 *г* VIII, оставляют на 4 дня при ~20°, разбавляют водой, получают аддукт $C_7H_{11}Cl_5S$ (**XVIII**), выход 63,5%, т. кип. 93—95°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5363, $d_4^{20}$ 1,4218. При дегидрохлорировании **XVIII** получена смесь тетрахлорсульфидов $C_7H_{10}Cl_4S$ (**XIX**), $n^{20}D$ 1,5420, $d_4^{20}$ 1,3735, гидролиз которой смесью X и HCl приводит к XIV. Из XIX получен пикрат изотиурониевой соли $C_{14}H_{16}Cl_3N_5O_7S_2$, т. пл. 134—135° (из сп.). Аналогично XVIII из IX и VI получают аддукт $C_{11}H_{11}Cl_5S$, выход 91%, т. пл. 78—79° (из сп.). Ф. Величко

6Ж71. **Синтез серусодержащих веществ на основе виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 23. Окисление винилсульфидов и некоторые свойства винилсульфоксидов и сульфонов.** Прилежаева Е. Н., Цымбал Л. В., Доманина О. Н., Шкурина Т. Н., Шостаковский М. Ф. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 4, 724—733.—Окислением винилсульфидов $CH_2=CHSR$ (I) действием $H_2O_2$ или $RCO_3H$ получены $CH_2=CHSOR$ (II) и $CH_2=CHSO_2R$ (III) (здесь и далее **а** $R=CH_3$, **б** $R=C_2H_5$, **в** $R=C_3H_7$, **г** $R=C_4H_9$, **д** $R=C_4H_9OCH_2CH_2$, **е** $R=C_6H_5$). Приведены значения молекулярных рефракций, УФ-спектры (в гептане или сп.) и спектры комб. расс. **II** и III, на основании которых авторы предполагают частичное участие *d*-электронов S-атома в образовании (S—O)-связи II и III. К охлажд. до —15° р-ру 0,1 моля **Iб** в 8 *мл* ацетона приливают по каплям 2,7 *мл* 70%-ной $H_2O_2$ (т-ра ⩽ 5°), перемешивают 10 час. при 0—5°, через 35—40 час (~20°) добавляют $Na_2SO_4$ и нагревают 3 часа при 60—70°, упаривают в вакууме, остаток фракционируют, выход **IIб** 60—75%, т. кип. 54,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4900, $d_4^{20}$ 1,0422. Аналогично получают II (приведены **II**, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): **а**, 70, 58,5—59/6, 1,4951, 1,0876; **в**, 60—70, 83/8, 1,4870, 1,0125; **г**, 65—75, 80—83/2 или 88—90/6, 1,4830—1,4840, 0,9891; **д**, 44—58, 113—114/2, 1,4765, 1,0138; **е**, 58—74, 104—106/2 или 132—133/7, 1,5869, 1,1629. Кроме того, из продуктов окисления **Iе** 57%-ной $H_2O_2$ выделяют 3,5—4% **IIIе**, т. пл. 66,5—67°. К 0,1 моля **Iб** и 0,44 *мл* пиридина приливают по каплям 28,5 *мл* 28%-ной $H_2O_2$ (20—40°), перемешивают 10 час. при 80°, избыток $H_2O_2$ разлагают $MnO_2$, воду отгоняют в вакууме, из остатка выделяют 10—12% **IIб**, 21,2% **IIIб**, т. кип. 87—88°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4643, $d_4^{20}$ 1,1497, и 57 вес.% полимерного остатка, растворимого в диоксане и воде. Сокращение продолжительности р-ции (ПР) до 2 час. (80°) снижает выход **IIIб** до 10% (выходы **IIб** и полимера соответственно 45% и 28 вес.%), а увеличение ПР до 60 час. (80°) исключает образование **IIIб** и **IIб** (выход полимера 80—90 вес.%). Аналогично нагреванием с 27—31%-ной $H_2O_2$ в присутствии пиридина **Iг** окисляют в **IIIг**, выход 39,8%, т. кип. 116—117°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4630, $d_4^{20}$ 1,0776 (выход полимера 50 вес.%), и **Iе** окисляют в **IIIе** (60 час.), выход 55,3%. К 0,058 моля **Iб** в 50 *мл* $CHCl_3$ приливают при —10° р-р 0,12 моля $C_6H_5CO_3H$ в 250 *мл* $CHCl_3$, перемешивают 4 часа при —10°, через 40 час. (~20°) нейтрализуют пропусканием тока сухого $NH_3$ (охлаждение до —10°), фильтрат упаривают, перегонкой остатка выделяют 66% **IIIб**. Окислением 0,05 моля **Iб** в 30 *мл* эфира действием при т-ре от —10 до 0° 12,5 *г* 67%-ной $CH_3CO_3H$ получают (перемешивание 0,5 часа при т-ре от —10 до 0° и 2 часа при ~20°, нейтр-ция 16,6 *г* $K_2CO_3$, выдержка 40 час.) 75% **IIIб**. К 1 *г* $SeO_2$ в 40 *мл* *трет*-$C_4H_9OH$ (**IV**) и 0,1 моля **Iб** добавляют по каплям 11,5 *г* 75%-ной $H_2O_2$ в 10 *мл* **IV** (60—65°), нагревают 4 часа при 60—70° (общая ПР 48 час.), пропускают через колонку с ионообменной смолой (напр., ЭДЭ-10 II) и обычной обработкой выделяют 71% **IIIб**. Аналогично проводят окисление **Iв** в **IIIв**, выход 66%, т. кип. 107—107,5°/5 *мм*, 98—100°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4642, $d_4^{20}$ 1,1060, **Iг** в **IIIг**, выход 55—60%. Уменьшение кол-ва используемого при окислении **Iб** $SeO_2$ до 0,5 *г* в тех же условиях снижает выход **IIIб** с 71 до 50% (выход **IIб** 35%). Сообщение 22 см. РЖХим, 1960, № 9, 34769. О. Нефедов

6Ж72. **Цианоэтилирование. I. Селективное цианоэтилирование хлоргидрата 2-аминоэтантиола.** Gaul Richard J., Fremuth Winfried J., O'Connor Michael N. Cyanoethylation. I. The selective cyanoethylation of 2-aminoethanethiol hydrochloride. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 725—726 (англ.).—Повышенная т-ра плавления 2-аминоэтантиола (I) (99°) по сравнению с его хлоргидратом (70°) указывает, что I существует в виде внутренней соли. В р-ре с изменением pH возможны следующие переходы: $HSCH_2CH_2NH_3^+$ (pH <7) ⇄ $^-SCH_2CH_2NH_3^+$ (pH 7—8) ⇄ $^-SCH_2CH_2NH_2$ (pH >8). В пределах pH 1,5—8,8 скорость р-ции цианэтилирования (ЦЭ) возрастает в ряду слева направо. При pH 1,5 ЦЭ не идет, в интервале pH 1,5—3,6 р-ция проходит умеренно быстро. С повышением pH скорость ЦЭ растет, достигая максимума при pH 6—6,8. В щел. средах при pH >6,8 идет быстрая неселективная р-ция, дающая некристаллизующиеся сиропообразные продукты. В кислых и нейтр. средах (pH ⩽8) ЦЭ проходит только по атому серы, давая исключительно хлоргидрат 3-(2-аминоэтилтио)-пропионитрила (II), в щел. среде р-ция совершенно не селективна. 1,2 моля акрилонитрила прибавляют сразу к 0,3 моля I в 100 *мл* деионизированной воды при pH 6,8 (установлено NaOH), через час подкисляют HCl-к-той и упаривают в вакууме (20 *мм*). Оставшийся сироп обрабатывают смесью этанола с бензолом, фильтрат упаривают в вакууме и охлаждают. Выход II 77,8%, т. пл. 83,1—83,7° (из сп.-бзл.). 0,2 моля II в 50 *мл* конц. HCl нагревают 3 часа, упаривают в вакууме и извлекают кипящим абс. спиртом 3-(2-аминоэтилтио)-пропионовую к-ту, выход 97,1%, т. пл. 124,7—125,3° (из сп.-гексана). Б. Руденко

6Ж73. **Образование циклопропанового кольца из карбониевого иона.** Edwards O. E., Lesage M. Cyclopropane ring formation from a carbonium ion. «Chemistry and Industry», 1960, № 35, 1107—1108 (англ.).—Показано, что при дезаминировании 2-амино-

6,6-диметилциклогексанона в разб. $HClO_4$ при действии $HNO_2$ наряду с 2,2-диметилциклопентанкарбоновой к-той и 2,2-диметиладипиновой к-той образуется нейтр. фракция, в которой с помощью газо-жидкостной хроматографии установлено наличие 3,3-диметил-2-кетобицикло-[3,1,0]-гексана (I), выход ~46%, и 2,5,5-триметилциклопентен-2-она (II), выход ~23%. Приведены данные ИК- и УФ-спектров I и II и спектра ядерного магнитного резонанса I. Л. Хейфиц

6Ж74. **Исследования в ряду циклобутана. VI. Попытки расщепления четвертичных аммониевых солей, полученных из 1,3-диаминоциклобутана.** Avram Margareta, Nenitzescu Costin D. Untersuchungen in der cyclobutanreihe. VI. Versuche über den Abbau der aus 1,3-Diaminocyclobutan herrührenden quartären Salze. «Rev. chim. (RPR)», 1959, 4, № 2, 265—270 (нем.).—С целью синтеза циклобутадиена осуществлена попытка расщепления по Гофману *бис*-бромметилата 1,3-*бис*-диметиламиноциклобутана (I; II—основание) под влиянием $C_6H_5Li$. Р-р 9,5 *г* II в 10 *мл* абс. $CH_3OH$ при 0° насыщают сухим $CH_3Br$, выдерживают 12 час. при 0° и получают I, выход 59%, гигроскопичен; дипикрат II, т. пл. >265° (из $CH_3OH$). К 100 *мл* р-ра $C_6H_5Li$ (из 9,6 *г* $C_6H_5Br$) в эфире прибавляют 4,95 *г* I и смесь встряхивают 80—100 час. при ~20° в колбе, заполненной стеклянными бусами. Образовавшийся $(CH_3)_3N$ (выход 35%) для определения отгоняют в р-р пикриновой к-ты, реакционную смесь отфильтровывают от неизмененного I и LiBr и после отгонки р-рителя и перегонки получают фенилциклобутен (III), выход 0,45 *г*, т. кип. 80—88°/2 *мм*, и в остатке в-во невыясненного строения с т. пл. 157° (из сп.). Строение III подтверждается качеств. р-циями с $Br_2$ и $C(NO_2)_4$, окислением $KMnO_4$ в $C_6H_5COOH$, неспособностью вступать в диеновый синтез и р-цией с 2,4-динитрофенилсульфенхлоридом (IV). Р-р 80 *мг* III в 3 *мл* лед. $CH_3COOH$ нагревают 1 час с 90 *мг* IV при 110°, прибавляют 1 *мл* воды и выдерживают ~12 час. при ~20°, образовавшийся продукт присоединения при перекристаллизации из разб. $CH_3COOH$ или спирта теряет HCl и превращается в (2,4-динитрофенил)-(фенилциклобутен)-сульфид, т. пл. 98°. Положение двойной связи в III не определялось. По-видимому, при взаимодействии I с $C_6H_5Li$ лишь одна четвертичная аммониевая группа претерпевает нормальное расщепление по Гофману; другая группа заменяется на анион $C_6H_5$. При попытке расщепления II другим методом (см. РЖХим, 1957, № 23, 74308) (действием на II $CH_2Br_2$, а затем $C_6H_5Li$) ожидаемый на первой стадии *бис*-бромметилат 1,3-*бис*-ди-(метилбромметилат)-аминоциклобутана образовался лишь в миним. кол-ве; главным продуктом р-ции являлось полимерное в-во. Расщепление II другим описанным методом (см. РЖХим, 1957, № 18, 60483) также не удалось. К 15 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ при охлаждении прибавляют 3,6 *г* II, смесь перемешивают 10 час. при 0—10°, избыток $H_2O_2$ разлагают Pt-черню и после упаривания получают 1,3-*бис*-диметилоксидаминоциклобутан [выход 4 *г*, т. пл. 85—90°, очень гигроскопичен; дипикрат, т. пл. 186° (из водн. $CH_3OH$)] при термич. разложении которого выделяют N,N-диметилгидроксиламин. Сообщение V см. РЖХим, 1961, 5Ж69. В. Андреев

6Ж75. **О синтезе циклопропена по Дьяконову.** Breslow R., Chipman D. Concerning D'yakonov's cyclopropene synthesis. «Chemistry and Industry», 1960, № 35, 1105—1106 (англ.).—Авторы считают, что в-во с т. пл. 38°, синтезированное Дьяконовым и Комендантовым из $C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5$ и $CHN_2COOC_2H_5$ и описанное ими как 1,2-дифенил-3-карбэтоксициклопропен-2 (РЖХим, 1960, № 15, 61346), является в действительности 1,2-дифенил-4-этоксифураном, что хорошо согласуется с хим. свойствами и превращениями этого в-ва и подтверждается ИК-спектром. В-ва, описанные Дьяконовым как 1,2-дипропил-3-карбэтоксициклопропен-2 и 1,2-дибутил-3-карбэтоксициклопропен-2, по мнению авторов, в действительности также являются соответствующими фурановыми соединениями. Л. Хейфиц

6Ж76. **К химии полигалоидциклопентадиенов и родственных соединений. Сообщение 18. Гексахлорциклопентадиен и аллилгликолевые эфиры.** Riemschneider R., Kötzsch H. J. Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen. 18 Mitt. Hexachlorcyclopentadien und Allylglykoläther. «Monatsh. Chem.», 1960, 91, № 1, 41—47 (нем.).—С целью синтеза «гантелеобразных» молекул, молекул с прямой цепью, на концах которых расположены «шаровидные» взаимно отталкивающиеся электроотрицательные группы, получен ряд аддуктов диеновой р-ции гексахлорциклопентадиена (I) с моно- и диаллиловыми эфирами моно-, ди-, три- и тетраэтиленгликолей. Смесь 27 *г* I и 6 *г* $CH_2{=}CHCH_2OH$ нагревают в запаянной ампуле 20 час. при 125° и получают 2-оксиметил-1,4,5,6,7,7-гексахлорнорборнен (II), выход 67%, т. пл. 155—165° (из лигр.); ацетат, выход 91%, т. кип. 140—142°/0,8 *мм*; $n^{20}D$ 1,5336. Смесь 10 *г* моноаллилового эфира этиленгликоля (III) и 27 *г* I нагревают в запаянной ампуле 20 час. при 125° (метод А), продукт р-ции перегоняют с паром и получают моно-(1,4,5,6,7,7-гексахлорнорборненил-2)-метиловый эфир этиленгликоля (IV), выход 60%, т. кип. 166—168°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5461. При кипячении 60 час. (метод Б) смеси 81 *г* I, 30 *г* III и 15 *мл* ксилола выход IV составляет 49%. Смесь 5 *г* IV, 1 *г* $CH_3COONa$ и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 18 час. и получают ацетат IV, выход 90%, т. кип. 115—118°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5259. Аналогично методами А и Б синтезируют аддукты I (перечисляются исходный аллиловый эфир и его кол-ва в *г* по методам А/Б, кол-ва I в *г* по методам А/Б, образующийся аддукт, выход в % по методам А/Б, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, выход ацетата в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): моноаллиловый эфир диэтиленгликоля, 14,6/43,5, 27,2/81, моно-(1,4,5,6,7,7-гексахлорнорборненил-2)-метиловый эфир диэтиленгликоля, 76/44, 137—139/0,02 (192—194/0,2), 1,5321, 77, 144—148/0,01, 1,5214; моноаллиловый эфир триэтиленгликоля, 19/38, 27/54, моно-(1,4,5,6,7,7 - гексахлорнорборненил-2) - метиловый эфир триэтиленгликоля, 42/28, 210—214/0,2, 1,5264, 34, 162—167/0,01, 1,5188; моноаллиловый эфир тетраэтиленгликоля 13/—, 14/—, моно-(1,4,5,6,7,7-гексахлорнорборненил-2)-метиловый эфир тетраэтиленгликоля (одновременно выделяют 3 *г* II), 38/—, 159—163/0,01 (226—232/0,2), 1,5260, 30, 165—174/0,01, 1,5185. Смесь 10 *г* диаллилового эфира и 54 *г* I в запаянной ампуле нагревают 20 час. при 150° и получают ди-(1,4,5,6,7,7-гексахлорнорборненил-2)-метиловый эфир (V), выход 82%, т. пл. 170—172° (из лигр.). Смесь 7,1 *г* диаллилового эфира этиленгликоля и 27,2 *г* I нагревают в запаянной ампуле 20 час. при 125°, с паром отгоняют ди-(1,4,5,6,7,7-гексахлорборненил-2)-метиловый эфир этиленгликоля (VI), выход 94%, $n^{20}D$ 1,5598, $d_4^{24}$ 1,6007. Аналогично из 9,3 *г* диаллилового эфира диэтиленгликоля и 27,2 *г* I синтезируют ди-(1,4,5,6,7,7-гексахлорнорборненил-2)-метиловый эфир диэтиленгликоля (VII) (выход 91%, $n^{20}D$ 1,5512, $d_4^{24}$ 1,5420), а из 5,5 *г* диаллилового эфира тетраэтиленгликоля и 10,9 *г* I — ди-(1, 4, 5, 6, 7, 7-гексахлорнорборненил-2)-метиловый эфир тетраэтиленгликоля (VIII), выход 75%, $n^{20}D$ 1,5294, $d_4^{24}$ 1,4372. Синтезировать *бис*-аддукты I из Na-алкоголятов моноаддуктов I обработкой 2-галоидметил-1,4,5,6,7,7-гексахлорнорборненами не удалось. Смесь 3,3 *г* V и 20 *мл* р-ра HBr в лед. $CH_3COOH$ ($d_4^{20}$ 1,34) нагревают в запаянной ампуле 20 час. при 140°, р-ритель отгоняют, остаток для очистки многократно кипятят с активированным углем в 70%-ном $CH_3OH$ и получают 2-бромметил-1,4,5,6,7,7-гексахлорнорборнен (IX), выход 85%, т. пл. 77—78° (из 70%-ного $CH_3OH$). При аналогичном расщеплении VI—VIII получают IX с выходами соответственно 80, 79 и 69%

Ацетаты моноаддуктов при хранении на воздухе быстро омыляются, а при действии Na-алкоголятов отщепляют Cl- атомы. Смесь 15 *г* $CH_2=CHCH_2Cl$ и 54 *г* I нагревают в запаянной ампуле 40 час. при 140° и после очистки активированным углем (см. выше) получают 2-хлорметил-1,4,5,6,7,7-гексахлорнорборнен, выход 88%, т. пл. 55° (из 70%-ного $CH_3OH$). Аналогично из 18 *г* $CH_2=CHCH_2Br$ и 41 *г* I (нагревают 20 час. при 125°) синтезируют IX (выход 93%), а 16,8 *г* $CH_2=CHCH_2J$ и 27,3 *г* I (нагревают 12 час. при 120°) дает 2-йодметил-1,4,5,6,7,7-гексахлорнорборнен, выход 72%, т. пл. 109—110° (из 70%-ного $CH_3OH$). Рассмотрение показателей преломления полученных в-в показывает, что для *бис*-аддуктов он падает относительно быстро, а для ацетатов моноаддуктов — медленно. Сообщение 17 см. РЖХим, 1961, 5Ж73. В. Андреев

6Ж77. **Восстановительно-окислительное диспропорционирование вицинальных поликарбонильных соединений.** Eistert Bernd, Bock Gustav, Kosch Ehrenfried, Spalink Fritz. Die Redox-Disproportionierung von vic.—Polycarbonylverbindungen. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 7, 1451—1466 (нем.).—Ранее (Arndt F., Eistert B., Ber., 1929, 62, 36; 1935, 68, 1572) было найдено, что при кипячении 2,2-дихлор-6-метилтиохромандиона-3,4 с водой вместо ожидаемого 6-метилтиохромантриона-2,3,4 (I) образуются 5-метилтионафтенхинон (II), 6-метилтиокумариндиол-3,4 (III) и $CO_2$ в соотношении 1 : 1 : 1, т. е. происходит восстановление одной половины I в III и окисление другой половины в II и $CO_2$. Вероятно, процесс протекает так, что образующийся вначале I присоединяет воду, одновременно претерпевая перегруппировку типа перегруппировки бензиловой к-ты с сужением цикла и превращаясь в 5-метил-2-окси-3-кетотионафтенкарбоновую-2 к-ту, дающую с отщеплением воды сильный восстановитель — 5-метилтионафтенгидрохинон, который затем реагирует с оставшимся I, восстанавливая его в III и одновременно сам дегидрируясь в II. Обнаружены и изучены дальнейшие примеры такого восстановительно-окислительного диспропорционирования («редокс-диспропорционирования») вицинальных поликарбонильных соединений в карбоциклич. ряду. Смесь 1 *г* 2-диазодимедона, 50 *мл* 0,1 н. $H_2SO_4$ и 0,2 *г* Cu-порошка нагревают 3,5 часа при 60° (до прекращения выделения $N_2$) и фильтруют; к р-ру, содержащему 2-оксидимедон (IV), для дегидрирования прибавляют немного более 2 молей *п*-бензохинона (V), фильтруют, экстрагируют и в водн. р-ре получают соответствующий ацидредуктонгидрат 5,5-диметилциклогексантриона-1,2,3 (VI), выход 58—79,2% (по титрованию $J_2$). Этот р-р VI нагревают 1,5 часа при 90° в токе $N_2$ и получают IV (выход по титрованию $J_2$ 31,5—40,8%), выделенный в виде Cu-комплекса, и небольшое кол-во продукта сужения цикла — 4,4-диметилциклопентандиона-1,2 (VII); *бис*-динитрофенилгидразон, т. пл. 165—167°. Колич. изучение восстановительно-окислительного диспропорционирования в случае VI оказалось затруднительным вследствие высокой растворимости в воде и неустойчивости IV и VII. Поэтому процесс был исследован на примере гидрата 5,5-пентаметиленциклогексантриона-1,2,3 (VIII). К суспензии 20 *г* 5,5-пентаметиленциклогександиона-1,3 (IX) в 100 *мл* эфира при энергичном перемешивании при —20° прибавляют 11 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,5), перемешивают при ~20° до обесцвечивания, при охлаждении прибавляют еще 5 *мл* $HNO_3$ и в осадке получают 13,9 *г* 2-нитро-5,5-пентаметиленциклогександиона-1,3 (X). К эфирному фильтрату прибавляют воду, подщелачивают 30%-ным р-ром NaOH и получают Na-соль X, из которой выделяют еще 8,7 *г* X, общий выход 90%, т. пл. 102° (из воды). Гидрирование 19,4 *г* X в смеси 250 *мл* воды и 10 *мл* конц. HCl над Pt (из $PtO_2$) приводит к хлоргидрату 2-амино-5,5-пентаметиленциклогександиона-1,3 (XI основание), выход 14,2 *г*, не имеет определенной т-ры плавления (из $CH_3OH$-эф.). При гидрировании X в $CH_3OH$ получают XI, выход 74%. К р-ру хлоргидрата XI (из 19,4 *г* X) в 2 н. HCl или в $CH_3OH$, содержащем HCl, прибавляют р-р 5,5 *г* $NaNO_2$ в воде и получают 2-диазо-5,5-пентаметиленциклогександион-1,3 (XII), т. разл. 91—94° (из воды, в темноте). Для идентификации 1 *г* XII кипятят в анилине до окончания выделения $N_2$ и в результате перегруппировки Вольфа получают анилид 4,4-пентаметиленциклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты, выход 1,15 *г*, т. пл. 134° (из сп.). Нагревание 1 *г* XII с 0,1 *г* Cu-порошка в лед. $CH_3COOH$ при 85° (2 часа) приводит к 2-ацетокси-5,5-пентаметиленциклогександиону-1,3, выход 0,5 *г*, т. пл. 155° (из воды). По другому методу 4 *г* IX в избытке р-ра $Na_2CO_3$ обрабатывают при 0° р-ром $C_6H_5N_2Cl$ (из 2 *г* $C_6H_5NH_2$) и получают 2-бензолазо-5,5-пентаметиленциклогександион-1,3 [выход 94%, т. пл. 160° (из сп.)], гидрирование 5 *г* которого в $CH_3OH$, содержащем 3,1 *мл* конц. HCl, над Pt (из $PtO_2$) при 9—10° приводит к XI; при диазотировании XI (без выделения) получают XII, выход 91%. К перемешиваемой суспензии 1 *г* Cu-порошка в 300 *мл* свободной от воздуха 0,1 н. $H_2SO_4$ при 78—80° в токе $N_2$, очищенного от следов $O_2$, постепенно прибавляют 10 *г* XII, перемешивают 3 часа, охлаждают до 0°, осадок кипятят со свободной от воздуха водой, фильтруют и при охлаждении фильтрата получают 2-окси-5,5-пентаметиленциклогександион-1,3 (XIII), выход 6,6—8,9 *г*, т. пл. 146°; при действии $CH_2N_2$ превращается в 3-метиловый эфир, т. пл. 73° (из циклогексана). При проведении гидролиза XII при 65° образуется в-во с т. пл. 129°, строение которого не выяснилось. К р-ру 2 *г* XIII в эфире, насыщенном водой, прибавляют р-р 0,7 *г* V и получают VIII, выход 51%, т. разл. 146°; хиноксалиновое производное, т. пл. 183° (из сп.); 1,3-*бис*-фенилгидразин, т. пл. 143° (из сп.) (образуется также и непосредственно из XIII). Для целей сравнения синтезируют 4,4-пентаметиленциклопентандион-1,2 (XIV). К р-ру 7 *г* диметилового эфира циклогександиуксусной-1,1 к-ты (т. кип. 140°/11 *мм*) в ксилоле в атмосфере $N_2$ прибавляют суспензию 4,8 *г* K-порошка в ксилоле, осторожно нагревают до 135° и после подкисления получают 4,4-пентаметиленциклопентанол-1-он-2 (XV), выход 3,1 *г*, т. кип. 130—135°/0,01 *мм*. При растворении XV в 2 н. NaOH и пропускании через щел. р-р $O_2$ (3 часа, ~20°) образуется XIV; *бис*-семикарбазон (XVI), т. разл. 241° (из разб. $CH_3COOH$). Предполагается, что восстановительно-окислительное диспропорционирование VIII будет проходить путем перегруппировки в 1-окси-2-кето-4,4-пентаметиленциклопентанкарбоновую-1 к-ту, превращающуюся затем с потерей $CO_2$ в енольную форму XV — 4,4-пентаметиленциклопентен-1-диол-1,2 (XVII), обладающий сильными восстанавливающими свойствами. Взаимодействие XVII с VIII приведет к восстановлению VIII в XIII и одновременному окислению XVII в XIV. При кипячении VIII в свободной от воздуха воде в атмосфере $N_2$, очищенного от $O_2$, в течение 3 час. выделяется 72% $CO_2$ и образуется XIII (выход по титрованию $J_2$ 90%); XIV при этом не обнаружен. Нагревание сухого VIII при ~145° до прекращения выделения газа приводит к образованию $CO_2$, XIII и XIV (выделен в виде XVI) в эквимолярных кол-вах, выходы 69%. Для подтверждения восстанавливающего действия предполагаемого промежуточного соединения — XVII — на VIII р-р XV в 0,1 н. NaOH (содержит Na-сол. XVII) прибавляют к суспензии VIII в 0,1 н. $H_2SO_4$; титрование $J_2$ через 15 мин. показывает, что при этом образуется ~25% теоретич. кол-ва XIII. Остальной XVIII, вероятно, успевает кетонизоваться в XV. Изучение перегруппировки дигидрата 1,2,3,4-тетракето-1,2,3,4-тетрагидронафталина (XVIII), осуществленной ранее и получившей неправильное объяснение (Zincke Th., Ossenbeck A., Liebigs Ann. Chem., 1899, 307, 19; 1900,

311, 280), показало, что она также является восстановительно-окислительным диспропорционированием. Нагревание **XVIII** (150—160°, ~50 мин.) приводит к образованию изонафтазарина (**XIX**), выход 92%, нингидрина (**XX**), выход 95%, и $CO_2$, выход 87%. При кипячении **XVIII** с водой (1 час) получают **XIX**, выход 84%, $CO_2$, выход 90%, и следы **XX**, который будучи сам трикарбонильным соединением, вероятно, претерпевает дальнейшую перегруппировку в условиях р-ции. Наконец, были исследованы превращения октагидрата трихиноила (гексакетоциклогексана) (**XXI**) при нагревании с р-рителями и без них и в отличие от прежних данных (Nietzki R., Benckiser Th., Ber., 1883, 18, 1837; Henle F., Liebigs Ann. Chem., 1906, 350, 331; Bergel F., Ber., 1929, 62, 490) найдено, что они также в значительной степени протекают по схеме восстановительно-окислительного диспропорционирования. Согласно этой схеме, **XXI** должен превратиться в смесь родизоновой к-ты (1,2-диокси-3,4,5,6-тетракетоциклогексена-1) (**XXII**), лейконовой к-ты (пентакетоциклопентана) (**XXIII**) и $CO_2$. Поскольку **XXII** и **XXIII** также являются вицинальными поликарбонильными соединениями, то из **XXII** в условиях р-ции должны образоваться тетраоксихинон (**XXIV**), кроконовая к-та (1,2-диокси-3,4,5-трикетоциклопентен-1) (**XXV**) и $CO_2$, а из **XXIII—XXV** и продукты разложения. Смесь 10 *г* **XXIV**, 600 *мл* воды, 40 *г* $K_2CO_3$ и 30 *г* $MnO_2$ кипятят 30 мин., фильтруют, подкисляют HCl, прибавляют избыток $BaCl_2$, образующуюся Ba-соль **XXV** (выход ~20 *г*) отделяют, подкисляют конц. $H_2SO_4$ в $CH_3OH$, фильтруют и в фильтрате получают **XXV**, выход 9—11 *г*, т. разл. 310° (из лед. $CH_3COOH$); в присутствии воды превращается в тригидрат. При нагревании пентагидрата **XXIII** (вероятно, имеет строение 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-декаоксициклопентана) с водой 2 н. HCl или лед. $CH_3COOH$ он возвращается неизмененным. Нагревание пентагидрата **XXIII** при 165—170° приводит к углеподобному продукту р-ции, из которого выделяют небольшое кол-во **XXV**. При нагревании дигидрата **XXII** при ~130° он обугливается, а при нагревании в вакууме возгоняется безводн. **XXII**. Однако при кипячении дигидрата **XXII** с 2 н. HCl получают ожидаемый **XXIV** (выход 86%), а также **XXV** (выход ~10%), $CO_2$ и продукты дальнейшего разложения. При нагревании октагидрата **XXI** при 100° выделяется ~1,5 моля $CO_2$ и в смолообразном продукте р-ции обнаруживается небольшое кол-во **XXIV**; ни **XXIII**, ни **XXV** при этом найдены не были. При нагревании октагидрата **XXI** при 100° с водой, диоксаном, лед. $CH_3COOH$ или 2 н. HCl получают ~1,5 моля $CO_2$ и ~0,3 моля **XXIV**. Однако в кипящем спирте из 2 молей октагидрата **XXI** образуется ~1 моль дигидрата **XXII** и 2 моля $CO_2$. Отсутствие в продуктах р-ции устойчивой в этих условиях **XXIII** авторы объясняют тем, что избыточная вода в октагидрате **XXI** гидролизует его в какие-то соединения с открытой цепью, которые восстанавливают остающийся **XXI**, но сами не способны циклизоваться в **XXIII**. Для того чтобы исключить влияние образующихся **XXII** и **XXIV** на ход превращения **XXI** при нагревании при 100° в 90%-ной $CH_3COOH$, по окончании выделения $CO_2$ смесь охлаждают, обрабатывают $Br_2$ до прекращения обесцвечивания и повторяют эту операцию до тех пор, пока выделение $CO_2$ и выпадение **XXIV** полностью не закончатся. При этом в р-ре получают небольшие кол-ва **XXV** и мезоксалевой к-ты, которая, по-видимому, является побочным продуктом р-ции. Авторы полагают, что способность к восстановительно-окислительному диспропорционированию — это общее свойство вицинальных поликарбонильных соединений, особенно в водн. р-рах, которое всегда следует принимать во внимание. В. Андреев

**6Ж78. Структурная направленность диеновых конденсаций 1-алкилбутадиенов с несимметричными диенофилами.** Назаров И. Н., Титов Ю. А., Кузнецова А. И. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 5, 879—886.—Изучена структурная направленность диеновых конденсаций *транс*-пиперилена (**I**), 1-изопропилбутадиена (**II**), 1-*н*-бутилбутадиена (**III**) и 1-*трет*-бутилбутадиена (**IV**) с метилакрилатом (**V**), метилметакрилатом (**VI**) и этиловым эфиром α-изопропилакриловой к-ты (**VII**). Дегидратация бутилпропенилкарбинола при 290—300° над 20%-ной $ZrO_2$/пемза (18 × × 200 *мм*) (скорость пропускания 0,5 *мл/мин*) приводит к **III**, выход 15,0 *г*, т. кип. 113—114°/751 *мм*, $n^{20}D$ 1,4350. Одновременно получают 52 *г* 1-метил-4-пропилбутадиена (**VIII**), т. кип. 132—132,5°/751 *мм*, $n^{20}D$ 1,4566, и 8,3 *г* диена (**IX**) с т. кип. 124—125°/751 *мм* и $n^{20}D$ 1,4273, строение которого не изучалось. Смесь 120 *г* 1-хлор-4-*трет*-бутилбутена-2, 600 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 300 *мл* безводн. $CH_3COOH$ кипятят 4 часа, выливают в воду и получают 1-ацетокси-4-*трет*-бутилбутадиен, выход 81%, т. кип. 85—87°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4322, пиролиз которого при 510—520° (битое стекло) приводит к **IV**, выход 63%, т. кип. 106,5—106,8°/756 *мм*, $n^{20}D$ 1,4442. Смесь 30 *г* **I** и 40 *г* **V** нагревают в стальной ампуле 2 часа при 200° и получают смесь аддуктов, выход 85%, т. кип. 94—97°/30 *мм*, которую дегидрируют над 20%-ным Pd/C при 340—350°, омыляют кипячением (1 час) с 10%-ным р-ром NaOH в $CH_3OH$, окисляют 15%-ной $HNO_3$ (РЖХим, 1955, 28791) и получают смесь фталевой к-ты (**X**) и изофталевой к-ты (**XI**) в соотношении 6,8 : 1, отвечающем соотношению *о*- и *м*-аддуктов в исходной смеси. Аналогичным образом при других диеновых конденсациях (200°) после осуществления описанной последовательности р-ций получают следующие соотношения **X** и **XI** (перечисляются исходный диен, исходный диенофил, время нагревания в час., выход смеси аддуктов в %, т. кип. смеси аддуктов в °С/*мм*, соотношение **X** : **XI**): **II**, **V**, 5, 60, 99—101/10, 5 : 1; **III**, **V**, 5, 74, 143—146/40, 5,1 : 1; **IV**, **V**, 5, 76, 122—125/20, соотношение *о*-*трет*-бутилбензойной (**XII**) и *п*-трет-бутилбензойной (**XIII**) к-т (получены дегидрированием и омылением смеси аддуктов и разделены фракционированной кристаллизацией из ацетона и петр. эфира) 4,1 : 1; **I**, **VI**, 2, 68, 88—91/15, 4,9 : 1; **II**, **VI**, 5, 52, 113—117/20, 3,1 : 1; **IV**, **VI**, 5, 75, 132—135/25, соотношение **XII** и **XIII** 2,6 : 1; **I**, **VII**, 15, 33, 102—105/8, 2,5 : 1; **II**, **VII**, 10, 32 (содержит димер **II**), 118—124/10, 2,4 : 1; **IV**, **VII**, 10, 19 (содержит димер **IV**), 135—140/25, соотношение **XII** и **XIII** 0,9 : 1. Таким образом, при увеличении объема алкильного заместителя как в диене, так и в диенофиле структурная избирательность р-ции уменьшается и доля *м*-изомера в смеси аддуктов возрастает. Ранее (РЖХим, 1960, № 7, 26550) было найдено, что при конденсациях 2-алкилбутадиенов имеется обратная зависимость. Следовательно, изменения структурной направленности в описанных р-циях обусловлены не электронными эффектами заместителей, а ростом пространственных затруднений при увеличении их объема, вследствие чего р-ция направляется в сторону стерически более выгодного переходного комплекса. С целью изучения влияния т-ры на структурную направленность диеновых р-ций осуществляют конденсации **I** с **V** при 20° (1 год) и 400° (в проточной системе); при этом получают соотношения **X** и **XI** 18 : 1 и соответственно 3,7 : 1, т. е. с повышением т-ры содержание *м*-изомера в смеси аддуктов увеличивается. Приведены УФ-спектры **III**, **IV**, **VIII** и **IX**. В. Андреев

**6Ж79. Синтез углеводородов. LXXV. Новый синтез 1,1,3,3-тетраалкилциклогексанов.** Левина Р. Я., Даукшас В. К., Сурикова Т. П. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2145—2148.—Исходя из 1,3-диметилциклогексадиена-1,3 (**I**) разработан общий метод синтеза 1,1,3,3-тетраалкилциклогексанов (**II**). **I**, т. кип. 135—136°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4813, $d_4^{20}$ 0,8328, гидрохлорированием сухим HCl при охлаждении льдом с солью

переведен в неустойчивый 1-хлор-1,3-диметилциклогексен-2, который сразу (не перегоняя) вводили в р-цию с $CH_3MgBr$ и $C_2H_5MgBr$. Этим путем с выходом 35—40%, считая на I, получены 1,1,3-триметилциклогексен-2 (III), т. кип. 138—138,5°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4580, $d_4^{20}$ 0,8110, и 1,3-диметил-1-этилциклогексен-2 (IV), т. кип. 50—52°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4589, $d_4^{20}$ 0,8224. III и IV подвергались гидрохлорированию и полученные третичные предельные хлориды вводились в р-цию Гриньяра — Вюрца в присутствии $HgCl_2$; при этом хлориды не только обменивали атом хлора на алкил, но и отщепляли HCl, образуя с выходом ~75% исходные III или IV, которые легко отделялись перегонкой и снова вводились в р-цию. Перечисляются II, выход в % (считая на III или IV), т. кип. °С/*мм*, т. заст. °С, $n^{20}D$, $d_4^{20}$: 1,1,3-триметил-3-этилциклогексан, 15, 179—180/743, —100 (стекло), 1,4472, 0,8113; 1,1,3-триметил-3-пропилциклогексан, 8, 194—194,5/740, —95 (стекло), 1,4493, 0,8155; 1,1,3-триметил-3-бутилциклогексан, 7, 217—218/731, —80 (стекло), 1,4522, 0,8171; 1,3-диметил-1,3-диэтилциклогексан, 15, 88,9—89,2/9, —100 (стекло), 1,4561, 0,8267. Сообщение LXXIV см. РЖХим, 1961, 2Ж83. Л. Хейфиц

6Ж80. **Превращение 4-винилциклогексена-1 на кремнефосфорном катализаторе.** Germain Jean-Eugène, Blanchard Michel. Conversion du vinyl-4 cyclohexène-1 sur un catalyseur silicophosphorique, «C. r. Acad sci.», 1960, 250, № 21, 3476—3478 (франц.).— Показано, что 4-винилциклогексен-1 (I) в паровой фазе на кремнефосфорном катализаторе (РЖХим, 1959, № 3, 7589) претерпевает р-ции полимеризации, диспропорционирования водорода и изомеризации цикла. Через трубку, содержащую 34 *г* катализатора, при 250° со скоростью 23 *мл*/час. при давл. ~760 *мм* пропускают I (синтезирован димеризацией бутадиена при 200°, выход 70%, т. кип. 128°, $n^{20}D$ 1,4640) и получают полимер, выход 50%, и жидкий катализат, который при повторном пропускании над катализатором дает 50% полимера и жидкий продукт р-ции (т. кип. 126—135°, $n^{20}D$ 1,4650), состоящий только из углеводородов $C_8$. Этот продукт р-ции, как показывают данные газожидкостной хроматографии (ГЖХ) (в качестве стационарной фазы применяют р-р $AgNO_3$ в диэтиленгликоле), содержит неизмененный I (23%), этилбензол (II) (21,5%), смесь метилэтилциклопентенов (20%), смесь этилциклогексенов (15%), бицикло-[3,3,0]-октен-2 (18%) и бицикло-[2,2,2]-октен-2 (2,5%). Для более полной идентификации составных частей смеси проводят следующий ряд операций. Гидрирование продукта р-ции над Pt (из $PtO_2$) и последующая перколяция на силикагеле для удаления II приводит к смеси в-в, которая, как установлено с помощью ГЖХ (стационарная фаза — динонилфталат), состоит из этилциклогексана (III), смеси двух метилэтилциклопентанов, бицикло-[3,3,0]-октана (IV) и бицикло-[2,2,2]-октана (V). При ароматизации этой смеси в-в при 310° над слабо изомеризующим $Pt\text{-}Al_2O_3$-катализатором III превращается в II, после удаления которого перколяцией на силикагеле смесь вновь ароматизуют при 300° над энергично изомеризующим $Pt\text{-}Al_2O_3$-катализатором (в несколько пропусканий) и получают смесь ксилолов, IV и V. Предложен ионный механизм образования бициклич. углеводородов. В. Андреев

6Ж81. **Перегруппировка *транс-* и *цис-*4-трет- бутил-1-этинил-циклогексанолов в муравьиной кислоте.** Newman Melvin S., Goble Paul H. Rearrangement of *trans-* and *cis-*4-t-butyl-1-ethynylcyclohexanols in formic acid, «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 15, 4098—4099 (англ.).—*Транс-*(I) (т. пл. 101,3—102,3°) и *цис-4-трет-*бутил-1-этинилциклогексанолы (II) (т. пл. 63—64°) при кипячении (45 мин.) с 90%-ной HCOOH перегруппировываются в 1-ацетил-4-*трет*-бутилциклогексен (III), выход 72—78 и 95% соответственно, т. кип. 135—137°/14 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 178,2—179°. Образования 4-*трет*-бутилциклогексилиденацетальдегида при перегруппировке I и II установить не удалось. Строение III подтверждено ИК- и УФ-спектрами, а также спектром ядерного магнитного резонанса. Кинетич. измерениями установлено, что II перегруппировывается в III быстрее, чем I. Промежуточным продуктом перегруппировки I и II в III является, по-видимому, 4-*трет*-бутил-1-этинилциклогексен (IV) (т. кип. 64—67°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4850), который перегруппировывается в III значительно быстрее, чем I и II. Точные кинетич. измерения осложняются побочным образованием формиатов I и II наряду с превращением этих спиртов в IV и III. III и 1-ацетилциклогексен не дают положительной йодоформенной пробы. Приведены данные УФ-спектра IV. Л. Хейфиц

6Ж82. **Окисление циклогексанолов в циклогексаноны хромовой кислотой.** Hussey Allen S., Baker Robert H. Chromic acid oxidation of cyclohexanols to cyclohexanones, «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 8, 1434 (англ.).—Внесение некоторых изменений в классич. методику окисления циклич. спиртов хромовой к-той (уменьшение избытка $Na_2Cr_2O_7$ до 20%, использование стехиометрич. кол-ва $H_2SO_4$ и прибавление водн. р-ра $Na_2Cr_2O_7$ и $H_2SO_4$ к водн. эмульсии циклич. спирта) на 20—30% увеличивает выходы соответствующих кетонов, которые, кроме того, содержат меньше исходных спиртов и $\leqslant$ 4—5% продуктов дальнейшего окисления. Р-р 120 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ и 135 *г* 96%-ной $H_2SO_4$ в 500 *мл* воды за 40 мин. прибавляют к перемешиваемой смеси 128,0 *г* 4-этилциклогексанола и 200 *мл* воды (при этом т-ра смеси возрастает от 30 до 68°), охлаждают, экстрагируют смесью эфира и пентана (3 : 1) и получают 4-этилциклогексанон, выход 90%, т. кип. 109—112°/50 *мм*, $n^{25}D$ 1,4533. Подобным же образом эмульсию 114,0 *г* 2-метилциклогексанола в 200 *мл* воды за 45 мин. обрабатывают р-ром 120,0 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ и 135 *г* 96%-ной $H_2SO_4$ в 500 *мл* воды и получают 2-метилциклогексанон, выход 80%, т. кип. 104—107°/116 *мм*, $n^{23}D$ 1,4473. Аналогичное окисление *l*-ментола приводит к *l*-ментону, выход 94%, т. кип. 116—119°/41 *мм*, $n^{23}D$ 1,4490, $[\alpha]^{27}D$ —28,9°. В. Андреев

6Ж83. **Об оптимальной кислотности в процессе перегруппировки оксима циклогексанона в капролактам.** Котляр И. Б., Гуляков В. М. «Тр. по химии и хим. технол. [Горький]», 1959, вып. 3, 631—636.— В литературе имеются две точки зрения на строение первичного продукта перегруппировки оксима циклогексанона (I) в капролактам (II) под влиянием $H_2SO_4$ или олеума. Согласно первой из них, этот продукт является эфиром лактимной формы II и $H_2SO_4$ (в этом случае для связывания воды, содержащейся в технич. I и выделяющейся при р-ции, требуется столько олеума, чтобы кислотность реакционной смеси была ~80%), а согласно второй — солью II и $H_2SO_4$ (при этом кислотность должна составлять лишь ~50%). Поскольку в условиях произ-ва кислотность не превышает 65%, а выходы II достигают 96%, верной следует считать вторую точку зрения. Оптимальной кислотностью реакционной смеси должна быть такая кислотность, которая обеспечивала бы полное связывание воды, так как присутствие в смеси даже миним. ее кол-в резко снижает выход II и ухудшает его качество. Такая кислотность достигается при ведении процесса в присутствии 1,5—2,0% $SO_3$. На основании стехиометрич. расчетов авторами составлен график зависимости кислотности реакционной массы от влажности исходного I, пользуясь которым можно определять оптимальную кислотность, необходимую для I данной влажности. Точка зрения авторов на строение первичного продукта перегруппировки I и величину оптимальной кислотности, необходимой для достижения максим. выходов II, подтверждается эксперим. данными. Предложен простой и быстрый способ качеств. контроля за возможным присутствием воды в

реакционной смеси. Для этого 5 *мл* смеси встряхивают с 30 *мл* дистил. воды: в случае присутствия воды в исходной смеси (недостаток $SO_3$) на поверхности жидкости образуется устойчивая пена, и затем выпадает хлопьевидный осадок, а в случае отсутствия воды (избыток $SO_3$) этих явлений никогда не наблюдают.
В. Андреев

6Ж84. **Димеризация окиси мезитила в гомогенной или гетерогенной фазе: структура изоксилитонов.** Wiemann Joseph, Furth Bernard, Dana Gilbert. Dimérisation de l'oxyde de mésityle en phase homogèneou hétérogène: structure des isoxylitones. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 22, 3674—3676 (франц.).—Ранее (РЖХим, 1956, № 3, 6739; 1956, № 17, 57319) было показано, что димеризация окиси мезитила (I) в гомог. или гетерог. фазе приводит к смеси изоксилитонов. Найдено с помощью газовой хроматографии (ГХ), что характер применяемого катализатора не влияет на состав образующейся смеси продуктов, но сказывается на ее выходе. Так, выход смеси в-в с т. кип. 80—140°/ /12 *мм* составляет в случае MgO 18%, в случае анионообменных смол (дауэкс или Allassion) 25%, при применении BaO 35%, при использовании *трет*-$C_5H_{11}ONa$ 65% и в случае Li 90%. Из продуктов димеризации I под влиянием Li выделяют 1-ацетил-2,2,4,6-тетраметилциклогексен-4-ол-6 (II) (т. пл. 73°), присутствие которого обнаружено с помощью ГХ также в продуктах димеризации I под действием всех изученных катализаторов, кроме *трет*-$C_5H_{11}ONa$. Дегидратация II под влиянием $J_2$ или *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ приводит к соответствующему изоксилитону — 1-ацетил-6-метилен-2,2,4-триметилциклогексену-4 (III), т. кип. 102°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,495; при действии на III р-ра KOH в спирте экзоциклич. связь в нем перемещается в кольцо. Кипячение III с BaO в толуоле в течение 18 час. превращает его в смесь стереоизомерных изоксилитонов — 1-ацетил-2,2,4,6-тетраметилциклогексадиенов-1,3 (IVa и б) [т. кип. 122—124°/12 *мм*, $n^{24}D$ 1,520, $d_4^{24}$ 0,958; семикарбазон (V), т. пл. 155—156°; динитрофенилгидразон (ДНФГ) (VI), т. пл. 156°; и т. кип. 120—122°, $n^{22,5}D$ 1,5221, $d_4^{22,5}$ 0,942; семикарбазон (VII), т. пл. 180°; ДНФГ (VIII), т. пл. 179°], которые являются главными первичными продуктами димеризации I. Гидрирование смеси IVa и IVб над Pd/C приводит к 1-ацетил-2,2,4,6-тетраметилциклогексану, т. кип. 107—108°/15 *мм*, $n^{22}D$ 1,458, $d_4^{22}$ 0,884; семикарбазон, т. пл. 167°. При гидрировании III образуется смесь трех стереоизомерных соединений (найдено с помощью ГХ). Рассмотрение молекулярных моделей показывает, что IVa и IVб должны отличаться друг от друга расположением $CH_3$-группы ацетильного радикала по отношению к одной из *гем*-$CH_3$-групп, занимающей квазиаксильное положение. При димеризации I, кроме II, IVa и IVб, образуются еще два других в-ва, которые, по-видимому, имеют скелет 1-изопропилиден-2,6,6-триметилциклогексен-2-она-4. Приведены УФ-спектры II, III и V—VIII. В. Андреев

6Ж85. **Об алифатических нитросоединениях. XX. Об отщеплении нитрогруппы от третичных нитросоединений.** Dornow Alfred, Müller Arno. Über aliphatische Nitroverbindungen. XX. Über die Abspaltung der Nitrogruppe aus tertiären Nitroverbindungen. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 1, 41—44 (нем.).—Показано, что при действии $CH_3ONa$ на вицинальные хлорнитросоединения с третичной $NO_2$-группой последняя легко отщепляется в виде $NaNO_2$ и с хорошими выходами образуются соответствующие хлоролефины. 1-хлор-2-нитро-2-метилпропан (I) при кипячении с $CH_3ONa$ (3 час.) образует 1-хлор-2-метилпропен-1 (выход 82%, т. кип. 67°), 1-нитро-1-хлорметилциклогексан (II) в этих условиях дает хлорметиленциклогексан (выход 74%, т. кип. 50°/12 *мм*), а 3-хлор-2-нитро-2-метилгексан (III) образует 3-хлор-2-метилгексен-2, выход 33%, т. кип. 72—74°/16 *мм*. I (выход 92%, т. кип. 70—71°/12 *мм*), II (выход 80%, т. кип. 105°/4 *мм*) и III (выход 40%, т. кип. 116—117°/12 *мм*) получены взаимодействием 2-нитро-2-метилпропанола-1 (IV), 1-нитро-1-оксиметилциклогексана (V) и соответственно 2-нитро-2-метилгексанола-3 (VI) с $SOCl_2$ в $CCl_4$ в присутствии $C_5H_5N$. IV [выход 91%, т. кип. 93—94°/13 *мм*, т. пл. 88° (из $CCl_4$)] и V (выход 93%, т. кип. 117°/2,5 *мм*) получены взаимодействием 2-нитропропана и соответственно нитроциклогексана с параформом в присутствии $CH_3ONa$. Взаимодействием IV, V и VI с параформом в присутствии HCl-газа в сухом $C_6H_6$ синтезированы соответственно формальдегид - *бис* - (2-нитро-2-метилпропилацеталь) (VII) [выход 81%, т. пл. 66—68° (из $CH_3OH$)], формальдегид-*бис*-[(1-нитроциклогексил)-метилацеталь] (VIII) [выход 73%, т. пл. 56—57° (из $CH_3OH$)] и формальдегид-*бис*-[2-нитро-2-метилгексил-(3)-ацеталь] (IX), выход 30%, т. кип. 183—184°/1,5 *мм*. VII, VIII и IX устойчивы по отношению к $CH_3ONa$ даже при многочасовом нагревании. Сообщение XIX см. реф. 6Ж49.
Л. Хейфиц

6Ж86. **1-аминометилциклогексен и его дезаминирование азотистой кислотой.** Colonge Jean, Daunis Henri. Sur l'aminométhyl-1 cyclohexène et sa désamination nitreuse. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 9, 1080—1081 (франц.).—При действии $HNO_2$ на 1-аминометилциклогексен (I) образуется с выходом 55—60% смесь, содержащая 52—56% циклогептен-2-ола (II) и 44—48% 1-оксиметилциклогексена (III). Содержание II и III в смеси определено с помощью газовой хроматографии, подтверждено выделением II [т. кип. 66—68°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4838, $d_4^{25}$ 0,952; 2,4-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 86°] и III [т. кип. 79,5°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4870, $d_4^{25}$ 0,977; ДНБ, т. пл. 94°] разгонкой смеси на колонке с вращающейся лентой, а также гидрированием смеси II и III с образованием циклогептанола и циклогексилкарбинола, разделение которых производилось через кислые фталаты. I [т. кип. 55—57°/12 *мм*; пикрат (ПК), т. пл. 181°; N-*n*-нитробензоат (НБ), т. пл. 198°] синтезирован восстановлением 1-цианоциклогексена $LiAlH_4$ при —10° в эфире. Гидрированием I получен аминометилциклогексан, т. кип. 47—48°/12 *мм*; ПК, т. пл. 185°; НБ, т. пл. 186°; N-бензоат, т. пл. 95°. В. Дашунин

6Ж87. **Изучение семичленных циклов. VIII. Синтез дибензо-[a, c]-циклогептадиена-1,3.** Fujita Tadashi. «Якугаку дзасси», 1959, 79, № 10, 1354—1356 (японск.; рез. англ.).—В продолжение прошлой работы (сообщение см. VII, РЖХим, 1961, 5Ж148) 2 *г* 2-оксо-2,3,4,4a,6,7-гексагидро-5H-дибензо-[a,c]-циклогептатриена (см. РЖХим, 1960, № 16, 65429) в 50 *мл* абс. эфира восстанавливают, добавляя по каплям в р-р 0,2 *г* $LiAlH_4$ в 20 *мл* эфира, перемешивают 1 час при ~20°, кипятят 1 час, обычным способом выделяют 2-окси-2,3,4,4a,6,7-гексагидро-5H-дибензо-[a,c]-циклогектатриен (I), выход 2 *г*, т. пл. 103—105° (из петр. эф.). Дегидратацией 1,6 *г* I нагреванием (330—340°, 3 часа) с 1 *г* 20%-ного Pd/C получают дибензо-[a,c]-циклогептадиен-1,3 (II), выход 41,4% т. кип. 88—90°/0,2 *мм*, т. пл. 51—52° (из $CH_3COOH$). II характеризован УФ- и ИК-спектрами. Восстановление 2,5 *г* 3-оксо-11b-метил-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-5H-дибензо-[a,c]-циклогептатриена (III) (см. ссылку выше) посредством $LiAlH_4$, как описано выше, дало 2,5 *г* 3-окси-11b-метил-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-5H-дибензо-[a,c]-циклогептатриена (IV). При нагревании 1,8 *г* IV с 2 *г* Se (330—350°, 2 часа, 350—360°, 1 час) получен II, выход 52,3%, идентичный вышеописанному. Этот результат подтвердил принятое для III строение. Приведены данные ИК- и УФ-спектров II.
Л. Яновская

6Ж88. **Синтез 4-аминотропона.** Doi Kozo. The synthesis of 4-aminotropone. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 7, 887—888 (англ.).—4-аминотропон (I) получен следующим образом. При взаимодействии сульфата 4-аминотрополона (2 *г*) с *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в $C_5H_5N$ образуются соответствующий ди-O,N-*n*-толуолсульфонат, выход 1,8 *г*, т. пл. 213° (разл.; из $CH_3OH$), и 4-ами-

но-2-тозилокситропон (II), выход 0,12 *г*, т. пл. 194° (разл.; из $CH_3OH$). Гидрогенолиз II (0,15 *г*) в присутствии 5%-ного Pd/C в $CH_3OH$ приводит к I, выход 0,02 *г*, т. пл. 218° (разл.; из этилацетата). Приведены данные и кривые УФ- и ИК-спектров I. Л. Хейфиц

6Ж89. **Гидрогенизация ди-($\Delta^2$-циклопентенил) ацетилена на Pd-, Pt- и Ni-катализаторах.** Платэ А. Ф., Станко В. И. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 8, 1481—1489.—В присутствии Pd тройная связь в ди-($\Delta^2$-циклопентенил)-ацетилене селективно гидрируется до двойной. В присутствии Pt после присоединения 3 молей $H_2$ к ди-($\Delta^2$-циклопентенил)-ацетилену образуется 1,2-дициклопентилэтилен, т. е. преимущественно гидрируются двойные связи в пятичленных циклах. В присутствии Pd, в результате его изомеризующего действия после присоединения 3 молекул $H_2$ к ди-($\Delta^2$-циклопентенил)-ацетилену, образуется смесь непредельных углеводородов, в которой преобладают 1,2-дициклопентилэтилен и 1-($\Delta^1$-циклопентенил)-циклопентилэтан. Преимущественное присоединение водорода по двойной связи в пятичленном цикле по сравнению с двойной связью в открытой цепи наблюдается и при частичной (на 50%) гидрогенизации на Pt-черни эквимолекулярной смеси 3-метилциклопентена-1 и октена-2. Из резюме авторов

6Ж90. **Изомеризации в ряду дициклопентадиена.** Yates P., Eaton P. Isomerizations in the dicyclopentadiene series, «Tetrahedron Letters», 1960, № 11, 5—9 (англ.).—Найдено, что 4,5,6,7-тетрахлор-3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-метаноиденон-8 (I), т. пл. 123—123,5°, при нагревании до 135° количественно переходит в изомер (II) с т. пл. 82—83°, строение которого доказано спектральными данными и следующими превращениями: гидрирование II над Pt приводит к дигидропроизводному (III), превращающемуся при действии метанольного р-ра $CH_3ONa$ в метокситрихлоркетон (IV). Обработкой IV смесью $HBr$-$CH_3COOH$ получают

I R=Cl, $R^1$=$R^3$=H, $R^2$+$R^3$=O; II R=$R^3$=H, $R^1$=Cl, $R^2$+$R^3$=O; III R=Cl; IV R=$OCH_3$; VI R=OH, $R^1$=COOH; VII R+$R^1$=O

трихлордикетон (V), дающий при окислении $HNO_3$ производное дикарбоновой к-ты (VI). Окисление VI щел. $KMnO_4$ с последующим пиролизом приводит к дихлорангидриду (VII), т. пл. 202—203° (запаянный капилляр), оказавшемуся идентичным продукту, полученному гидрированием аддукта дихлормалеиновой к-ты с циклопентадиеном. IV синтезирован также обработкой II метанольным р-ром $CH_3ONa$ с последующим каталитич. гидрированием. УФ-облучение II приводит к новому изомеру, т. пл. 113,5—114,5°, которому авторы приписывают строение VIII. По предположению авторов, изомеризация I в II протекает через переходное состояние (IX), что подтверждается значительным ускорением изомеризации под влиянием $H_2SO_4$ или $AlCl_3$. Приведены данные по УФ-спектрам I, II, VII и VIII. Л. Бергельсон

6Ж91. **Прямой синтез адамантанкарбоновой-1 кислоты.** Koch Herbert, Haaf W. Direkte Synthese der Adamantan-carbonsäure-(1), «Angew. Chem.», 1960, 72, № 17, 628 (нем.).—При действии 0,4 моля *трет*-$C_4H_9$-OH и 1,2 моля 99%-ной HCOOH на смесь 470 *г* 96%-ной $H_2SO_4$ и 0,1 моля адамантана (I) в 100 *мл* циклогексана (3 часа при 17—19°) с последующим разложением реакционной смеси льдом получена адамантанкарбоновая-1 к-та [выход 80%, т. пл. 174—177°; амид, т. пл. 190—191° (из бзл.)] и 18,7 *г* $(CH_3)_3CCOOH$. Механизм р-ции состоит в обмене $(CH_3)_3C^+$ с I с образованием карбониевого иона из I с зарядом на одном из третичных атомов C и последующем карбоксилировании этого иона HCOOH. Уменьшение кол-ва циклогексана до 50 *мл* приводит к снижению выхода продукта до 37%. В. Дашунин

6Ж92. **Синтез и свойства парадиалкилбензолов.** Петров А. Д., Никишин Г. И., Воробьев В. Д. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 4, 717—723.—Осуществлен синтез *n*-диалкилбензолов *n*-$RC_6H_4R$ (I) в одну стадию по ур-нию: *n*-$BrC_6H_4Br$ + 2Mg + 2RBr → → I + 2MgBr. Обсужден механизм р-ции. Сравнены т-ры кипения, плавления и застывания, $n^{20}D$, $d_4^{20}$, молекулярная рефракция, молекулярные объемы, кинематич. вязкости, ИК-спектры моноалкилбензолов и *n*-диалкилбензолов с одинаковым числом углеродных атомов, а также моющая способность полученных из них Na-солей сульфокислот. К 57,62 *г* Mg в 500 *мл* эфира за 3,5 часа прибавляют р-р 240 *г* *n*-$BrC_6H_4Br$ в эфире, кипятят 1,5 часа и за 2,5 часа прибавляют 413 *г* $BrC_6H_{13}$, оставляют на 12 час., отгоняют эфир, нагревают при 110° 1 час и при 160° 10 час., охлаждают, возвращают эфир в смесь, разлагают слабой HCl, из эфирного р-ра перегонкой над Na получают 49 *г* I (R = = $C_6H_{13}$), выход 23%. Получены I (указаны R, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): *н*-$C_4H_9$, 98—99/3, 1,4903, 0,8584; *н*-$C_5H_{11}$, 91—92/1, 1,4875, 0,8573; *н*-$C_6H_{13}$, 146—147/2,5, 1,4886, 0,8567; *н*-$C_7H_{15}$, 179—180/4, 1,4858, 0,8563; *н*-$C_8H_{17}$, 180—181/3, 1,4859, 0,8566; *н*-$C_9H_{19}$, 210—212/2, 1,4840, 0,8557; $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, 130—131/6, 1,4855, 0,8509. Синтезированы также *n*-$RC_6H_4R'$ (приводятся R, R′ и те же константы): *изо*-$C_3H_7$, $C_2H_5CH_2(CH_3)_2C$, 88—89/1,5, 1,4927, 0,8675; $CH_3$, $C(CH_3)_2C_8H_{17}$-*н*, 144—145/3, 1,4900, 0,8656; $(CH_3)_2CH$, $C(CH_3)_2C_5H_{11}$-*н*, 117—118/2, 1,4908, 0,8626. И. Зайцев

6Ж93. **Алкилирование изопропилбензола пропиленом в присутствии алюмосиликатного катализатора.** Панченков Г. М., Колесников И. М. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 6, 1425—1427.—При алкилировании пропиленом (I) $(CH_3)_2CHC_6H_5$ (II) с т. кип. 152°, $n^{20}D$ 1,4915, $d_{20}^4$ 0,8610, для получения $(CH_3)_2CHC_6H_4CH$-$(CH_3)_2$ (III) в присутствии алюмосиликатного катализатора состава (в %): $Al_2O_3$ 14,01, $SiO_2$ 84,66, $Na_2O$ 0,36, $Fe_2O_3$ 0,13, MgO и Zn — следы, CaO 0,60, показано, что наибольший выход III, равный 71,5% (в расчете на I), получался при проведении процесса в потоке в газовой фазе при 260° и атмосферном давлении, молярном отношении II : I = 2,5 : 1 и объемной скорости II 0,31 $см^3$ на 1 $см^3$ катализатора в 1 час. Уменьшение молярного отношения II : I до 0,53 : 1 при 260° снижает выход III до 26,8% с одновременным увеличением выхода триизопропилбензолов. Д. Зыков

6Ж94. **Димер стирола — 1,2-дифенилциклобутан.** Bengelsdorf Irving S. A dimer of styrene: 1,2-diphenylcyclobutane. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 8, 1468—1469 (англ.).—При полимеризации стирола (I) кипячением в присутствии $J_2$ наряду с твердым полимером (II) образуется жидкий олигомер 1,2-дифенилциклобутан (III). Окислением III превращается в $(C_6H_5COCH_2)_2$ (IV). Для освобождения от ингибиторов I промывают р-ром NaOH и перегоняют в вакууме. 0,4 *г* $J_2$ в 200 *г* I кипятят 16 час., выделяют перегонкой 100 *г* неизмененного I, 77 *г* II и 19 *г* III, т. кип. 124—160°/0,5 *мм* (после промывки р-ром $NaHSO_3$ и взбалты-

вания с Hg), $n^{20}D$ 1,5913 (третья фракция из семи). ИК-спектр III отличается от ИК-спектра димера, получаемого с $H_2SO_4$ (РЖХим, 1955, № 4, 5566). К 1 *г* III в 40 *мл* лед. $CH_3COOH$ при 50° за 40 мин. прибавляют 4 *г* $CrO_3$ (разогревание до 73°); после ряда промываний и возгонок остатков, полученных от выпаривания элюатов при хроматографировании на силикагеле, выделяют небольшое кол-во **IV**, т. пл. 143—145°; с 2,4-динитрофенилгидразоном дает, по-видимому, производное пиридазина $C_{22}H_{16}N_4O_4$, т. пл. 219—221°. Строение III установлено синтезом **IV** путем восстановления $(C_6H_5\text{-}COCH{=})_2$ (V) (см. Allen C. F. H. и др., J. Organ. Chem., 1937, **2**, 235). V получается конденсацией фумарилхлорида с $C_6H_6$ по ранее известному методу (см. Синтезы органич. препаратов, М., Издательство Иностранной литературы, 1952, сб. I, 337). Приведен ИК-спектр **IV**.

В. Скородумов

**6Ж95. Некоторые фенил-2-метилгексаны.** Goerner Gordon L., Muller Herman L., Corbin James L. Selected phenyl-2-methylhexanes. «J. Organ. Chem.», 1959, **24**, № 10, 1561—1563 (англ.).—Синтезированы некоторые фенил-2-метилгексаны. Из 2,58 моля $CH_2(COOC_2H_5)_2$, 2,5 моля *изо*-$C_5H_{11}Br$ и $C_2H_5ONa$ (из 2,5 моля Na) обычным способом получают 386 *г* *изо*-$C_5H_{11}CH(COOC_2H_5)_2$, т. кип. 123—125°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4229—1,4235; его гидролизуют (5 час.) кипячением с 5,7 моля KOH в 320 *мл* воды, отгоняют спирт, водн. слой извлекают эфиром, $H_2SO_4$ выделяют *изо*-$C_5H_{11}CH(COOH)_2$, кислый р-р кипятят 5 час., извлекают $C_6H_6$, отгоняют р-ритель, остаток нагревают при ~200° до прекращения выделения $CO_2$, получают 44,8% $(CH_3)_2CH(CH_2)_3COOH$ (I), т. кип. 110—116°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4202—1,4206. К I по каплям прибавляют 20%-ный избыток $SOCl_2$, кипятят 2,5 часа, выделяют 145 *г* хлорангидрида I (II), т. кип. 76—82°/34 *мм*. 0,56 моля II в 500 *мл* $C_6H_6$ прибавляют к 0,937 ммоля $AlCl_3$ в 150 *мл* $C_6H_6$, обработкой по ранее описанному методу (Berliner E., Berliner F., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 222) выделяют 79% $(CH_3)_2CH(CH_2)_3COC_6H_5$ (III), т. кип. 148—151°/17 *мм*, $n^{25}D$ 1,5050—1,5060. 0,44 моля III прибавляют к р-ру 0,9 *г* KOH в 400 *мл* $O(CH_2CH_2OH)_2$ (**IV**) и 50 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, кипятят 1 час, отгоняют летучие в-ва до 190°, кипятят остаток еще 3 часа, после обычной обработки перегонкой выделяют 55 *г* $(CH_3)_2CH(CH_2)_4C_6H_5$ (V), т. кип. 238,3°/735 *мм* (испр.), $n^{20}D$ 1,4850, $n^{25}D$ 1,4828, $d_4^{20}$ 0,8547, $d_4^{25}$ 0,8509; диацетаминопроизводное (ДАП) (полученное нитрованием **V** при 50° или выше и обычными дальнейшими р-циями), т. пл. 206,5—207° (испр.; из сп.). 0,5 моля $C_6H_5COC_2H_5$ по каплям прибавляют к $NaNH_2$ [из 0,5 моля Na по ранее описанному методу (Хэнкок Э., Коп А., Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во Ин. лит., 1952, сб. 3, 494)], размешивают 30 мин., по каплям прибавляют 0,56 моля $C_4H_9Br$, нагревают при ~100° 1,5 часа, оставляют на ~12 час., маслянистый слой промывают 300 *мл* воды, промывные воды извлекают $C_6H_6$, объединенные органич. слои промывают водой, выделяют 72,5% $C_4H_9CH(CH_3)COC_6H_5$, т. кип. 107—110°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,0548—1,5058; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 74,5—76°. Восстановление при помощи варианта Хуан-Минлона метода Кижнера приводит к $C_4H_9CH(CH_3)CH_2C_6H_5$, выход 63%, т. кип. 233,5°/735 *мм*, $d_4^{20}$ 0,8558, $d_4^{25}$ 0,8521; ДАП, т. пл. 193—193,8° (из сп.). Смесь 1,043 моля $C_6H_5CH_2CN$ (VI) и 1,095 моля *изо*-$C_4H_9Br$ сразу прибавляют к 1,017 моля NaH в 200 *мл* абс. толуола, нагревают до 65° до начала бурной р-ции, которая продолжается ~30 мин. и сдерживается внешним охлаждением, затем кипятят 5 час. и оставляют на ~12 час., по каплям прибавляют 40 *мл* спирта, затем 200 *мл* воды, $C_6H_6$ извлекают 65,5% $(CH_3)_2CHCH_2CH(C_6H_5)CH_2CN$ (VII), т. кип. 132—134°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4990, $n^{25}D$ 1,4970. 1,014 моля VII прибавляют за 2 часа к $CH_3MgBr$ (из 2,05 моля Mg), кипятят 5 час., часть эфира выпаривают и заменяют толуолом, нагревают несколько часов при 90°, после гидролиза и удаления р-рителя выделяют 95 *г* $(CH_3)_2CHCH_2CH(C_6H_5)COCH_3$, т. кип. 115—122°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4971—1,4988, $n^{25}D$ 1,4952—1,4968, и 46 *г* смеси этого в-ва с V; обе части обрабатывают 110 *мл* 64%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в р-ре 110 *г* KOH в 500 *мл* **IV** по модифицированному методу Кижнера, к углеводородной фракции (УФР), т. кип. 76—96°/10 *мм*, (67,6 *г*) после очистки промыванием охлажд. льдом $H_2SO_4$, водой и $Na_2CO_3$ прибавляют абс. $C_6H_6$, отгоняют азеотропич. путем воду и выделяют 4,6 *г* *изо*-$C_5H_{11}C_6H_5$, т. кип. 197—199°/752 *мм*, 72—77°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4850, ДАП, т. пл. 216—217°, и 45,7 *г* $(CH_3)_2CHCH_2CH(C_6H_5)C_2H_5$, т. кип. 87,5—88,5°/10 *мм*, 216,6°/733 *мм* (испр.), $n^{20}D$ 1,4832, $n^{25}D$ 1,4813, $d_4^{20}$ 0,8539, $d_4^{25}$ 0,8501; ДАП, т. пл. 198,8—199,2° (из сп.). Из щел. р-ра (после удаления УФР) в V выделяют 32 *г* неочищ. $(CH_3)_2CHCH_2CH(C_6H_5)COOH$. 1 моль VI алкилируют 1 молем *изо*-$C_3H_7Br$ аналогично получению α-циклогексилфенилацетонитрила (см. предыдущую ссылку), выделяют 127,5 *г* $(CH_3)_2CHCH(C_6H_5)CH_2CN$ (VIII), т. кип. 113—119°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5038—1,5043. 0,8 моля VIII в 375 *мл* абс. толуола прибавляют к $C_2H_5MgBr$ (из 1,8 моля Mg и 2 молей $C_2H_5Br$) в 300 *мл* эфира, кипятят 12 час., обычным способом выделяют 43% $(CH_3)_2CHCH(C_6H_5)COC_2H_5$ (IX), т. кип. 115—125°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4968—1,4970. Восстановлением 65 *г* IX модифицированным методом Кижнера выделяют 22,4 *г* $(CH_3)_2CHCH(C_6H_5)C_3H_7$, т. кип. 90—91°/10 *мм*, 220,2°/733 *мм* (испр.), $n^{20}D$ 1,4872, $n^{25}D$ 1,4852, $d_4^{20}$ 0,8609, $d_4^{25}$ 0,8571; ДАП, т. пл. 222,9—223,3° (испр.)

В. Скородумов

**6Ж96. Синтез некоторых лейкопроизводных фуксона.** Gronowska Janina, Szpilewska Barbara. Synteza niektorych leukopochodnych fuksonu. «Roczn. chem.», 1960, **34**, № 1, 289—294 (польск.; рез. нем.).—В присутствии $P_2O_5$ или $ZnCl_2$ из $C_6H_5CHO$ (I) с $C_6H_5OH$ (II), из I с II и 2-$CH_3OC_6H_4OH$ (III) и из I с III получают соответственно 4,4′-$(HOC_6H_4)_2CHC_6H_5$ (IV), 3-$CH_3O$-4-$HOC_6H_3CH(C_6H_5)C_6H_4OH$-4′ (V) и (3-$CH_3O$-4-$HOC_6H_3)_2CHC_6H_5$ (VI). Выходы IV—VI зависят от т-ры, продолжительности нагревания и от конденсирующего средства. 40 *г* I, 82 *г* II и 50 *г* $P_2O_5$ нагревают 9 час. при ~100°, оставляют в закупоренной колбе на несколько дней, заливают водой, непрореагировавшие в-ва отгоняют с паром, остаток промывают водой, растворяют в 600 *мл* 10%-ного NaOH, фильтрат сильно разбавляют водой, HCl выделяют 79% IV, т. пл. 159° (из бзл.; затем из разб. сп. или 30%-ной $CH_3COOH$). Применяя в таком же опыте 50 *г* $ZnCl_2$ вместо $P_2O_5$ (нагревание 12 час.), получают 74,6% IV. 53 *г* I, 47 *г* II, 310 *г* III и 50 *г* $P_2O_5$ нагревают 8 час. при ~100°, отгоняют III, разлагают горячей водой, выделяют 67,4% V, т. пл. 164—166° (из бзл.). При замене $P_2O_5$ 50 *г* $ZnCl_2$ (нагревание 12 час.) получают V с выходом 65,2%. 53 *г* I, 124 *г* III и 50 *г* $P_2O_5$ обрабатывают, как при р-ции I с II, выделяют 54,5% VI, т. пл. 148° (из толуола). При р-ции с 50 *г* $ZnCl_2$ вместо $P_2O_5$ выход VI 52,5%.

В. Скородумов

**6Ж97. О синтезе Геша. Получение бензорезорцина.** Зильберман Е. Н., Рыбакова Н. А. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 6, 1992—1996.—Предложены две схемы синтеза Геша: через образование хлорида имоний-хлорида $[RC(Cl){=}NH_2]^+Cl^-$ при низких т-рах и через неустойчивый комплекс RCN ... HCl при 20—70°. Показано, что продуктами синтеза наряду с хлоргидратом кетимина могут быть молекулярные соединения его с нитрилом, фенолом и HCl. Разработана методика синтеза бензорезорцина из бензонитрила и резорцина. В смесь 10,3 *г* бензонитрила, 4 *г* $ZnCl_2$ и 40 *мл* эфира при 0° пропускают 36,5 *г* HCl, после выдержки 3 часа добавляют 11 *г* резорцина, через 12 суток при т-ре от —7 до —3° осадок промывают 50 *мл* эфира, гидролизуют водой, получают 19,2 *г* бензорезорцина, выход 89%. Аналогично получен резацетофенон, выход 77%.

И. Зайцев

6Ж98. **Алкилирование 4-броманизола пропиленом, псевдобутиленом и циклогексеном в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$.** Крючкова В. Г., Завгородний С. В. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 6, 1929—1932.—Изучено алкилирование 4-броманизола (I) пропиленом (II), псевдобутиленом (III) и циклогексеном (IV) в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ (V) при различных молярных отношениях реагентов, кол-вах **V** и т-рах. При р-ции с **II** и III образуются 2-R-4-$BrC_6H_3OCH_3$ (**VI**), а с **IV** образуются 2-циклогексил-4-броманизол (**VII**) и 2,6-дициклогексил-4-броманизол (VIII). Безводн. $H_3PO_4$ насыщают $BF_3$ до 8—30% избытка против ф-лы, соответствующей V, добавляют I, нагревают до 70° в случае **II** или до 30° для III, вводят II или III (за 2 часа на 1 моль I). Молярные соотношения V : I : II (III) = 0,3 : 4 : 1. Перемешивают 2 часа при ~20°, оставляют на 12—16 час., растворяют в $C_6H_6$, промывают водой, 5%-ным р-ром соды и водой, сушат $CaCl_2$ и получают **VI** (R = изопропил) (VIa) (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$), 64,5, 86—87/2, 1,5360, 1,2462, или VI (R = *втор*-бутил), 58, 110—111/5, 1,5364, 1,2450. Эта р-ция с **IV** приводит к **VII**, 67, 132—133/2, т. пл. 44,5—45° (из сп.), 1,5602, 1,2749, и к VIII, выход 18%, т. пл. 160—161° (из эф.). К 2,44 *г* Mg в 40 *мл* абс. эфира добавляют по каплям смесь 5,45 *г* $BrC_2H_5$ и 11,45 *г* **VIa** в 20 *мл* абс. эфира, перемешивают кипящую смесь 30 мин., вносят твердую $CO_2$, подкисляют HCl по конго, извлекают эфиром, промывают эфирный р-р 10%-ной содой, подкисляют разб. HCl, получают 3-изопропил-4-метоксибензойную к-ту, выход 84%, т. пл. 163,5—164°. Аналогично получены 3-*втор*-бутил-4-метоксибензойная к-та, выход 81,4%, т. пл. 165° (из водн. $CH_3OH$), и 3-циклогексил-4-метоксибензойная к-та, т. пл. 192,5—193° (из $CH_3OH$). И. Зайцев

6Ж99. **Окисление ароматических алкоксисоединений тетраацетатом свинца.** Jadot J., Neuray M. Oxydation des éthers — oxydes aromatiques par le tétracétate de plomb. «Bull. Soc. roy sci. Liège», 1960, **29**, № 5-6, 138—155 (франц.).—Изучаются продукты окисления ароматич. метоксисоединений действием $(CH_3COO)_4Pb$ (I) при различных т-рах в среде $CH_3COOH$ и приводятся рассуждения о возможном механизме р-ции. Контроль за расходом I проводят йодметрически. При 80° $CH_3OC_6H_5$ (II) окисляется до 4-$CH_3OC_6H_4OCOCH_3$ (III) без выделения газов. При окислении **II** при 94—95° отмечено некоторое выделение $CH_4$ и $CO_2$; из реакционной массы выделены $CH_3COOCH_2COOH$ (IV), $CH_2(OCOCH_3)_2$ (V), 4-$CH_3OC_6H_4CHO$ (**VI**), 2-$CH_3OC_6H_4CHO$ (VII), 4-$CH_3OC_6H_4OH$ (**VIII**), (4-$CH_3OC_6H_4CH_2)_2O$ (IX), 4-$CH_3OC_6H_4CH_2OCOCH_3$ (**X**), (4-$CH_3OC_6H_4)_2$ (XI) и (4-$CH_3OC_6H_4)_2CO$ (XII). Окисление **II** при 120° проходит с образованием **IV**, **V**, 4-$CH_3OC_6H_4CH(OCOCH_3)_2$ (**XIII**) и 4-$CH_3OC_6H_4COOH$ (**XIV**); выделение $CO_2$ и $CH_4$ не отмечается. При окислении *м*-$C_6H_4(OCH_3)_2$ (**XV**) (80°) образуются 2,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CHO$ (XVI), [2,4-$(CH_3O)_2C_6H_3]_2$ (XVII) и [2,4-$(CH_3O)_2C_6H_3]_2CO$ (XVIII). При окислении *п*-$C_6H_4(OCH_3)_2$ (**XIX**) (80°) отмечается значительное выделение $CH_4$ и $CO_2$; выделены IV, V, 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3CH(OCOCH_3)_2$ (**XX**), 2,5$(CH_3O)_2C_6H_3CHO$ (XXI) и 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3COOH$ (XXII). Окисление II при 80° проводят по методике, разработанной ранее (РЖХим, 1956, № 3, 6683); результаты получают те же, выход III 31%; образования газов не отмечено. 20 *г* II и 250 *г* I в 750 *мл* $CH_3COOH$ нагревают при 94—95°, через 2 часа начинается слабое выделение $CH_4$ и $CO_2$, усиливающееся за 30 мин. до определенной скорости, замедляющееся к концу р-ции и через 15—16 час. совсем прекращающееся; прекращение выделения газов свидетельствует о полном израсходовании I. По охлаждении смесь медленно выливают в 10-кратный объем эфира. Из образовавшейся клейкой массы Pb-солей по ранее известному методу (Kharasch и др., J. Org. Chem. 1951, **16**, 533) выделяют IV, т. пл. 67°. От жидкой части отгоняют эфир и большую часть $CH_3COOH$, остаток выливают в эфир для удаления следов солей Pb, фильтрат (фильтрат А) перегонкой разделяют на фракции (ФР). ФР с т. кип. 162—165° (0,5 *г*) оказывается **V** [гидролиз 5%-ным $NaHCO_3$ дает $CH_2O$; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 163°]. К 10 *г* ФР с т. кип. 222° (**XXIII**) (общий выход 15,1 *г*) в спирте прибавляют избыток реактива Джонсона, получают 9,8 *г* ДНФГ, который растворяют в бензине и хроматографируют на $Al_2O_3$, выделяют немного ДНФГ VII, т. пл. 251°, и 90% (к общему кол-ву взятого в-ва) ДНФГ **VI**, т. пл. 249,5°. Спиртовой фильтрат разбавляют 50 *мл* воды, извлекают эфиром, от экстракта отгоняют р-ритель, остаток гидролизуют нагреванием с 10%-ным NaOH, извлекают эфиром, подкислением щел. р-ра разб. HCl выделяют 3,5 *г* **VIII**, т. пл. 55°; бензоат, т. пл. 87°. Из эфирного р-ра выделяют 2,2 *г* **IX**, т. пл. 42°. Из 5 *г* **XXIII** при окислении $KMnO_4$ получают **XIV**, т. пл. 180°. ФР с т. пл. 258—260° (10,3 *г*) состоит главным образом из **X**, т. кип. 148°/20 *мм*, гидролизующегося до 4-$CH_3OC_6H_4CH_2OH$; фенилуретан, т. пл. 91,5°. Остаток от перегонки фильтрата А растворяют в петр. эфире и хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют 1,4 *г* **XI**, т. пл. 175°, и 0,9 *г* **XII**, т. пл. 146°; ДНФГ, т. пл. 200°. Кипятят 10 *г* II и 250 *г* I в 650 *мл* $CH_3COOH$, но выделения газов не наблюдают. Обработкой, аналогичной описанной выше, выделяют 6 *г* **IV**, **V** и **XIII**, т. кип. 160—165°/15 *мм*, т. пл. 65° (из хлф.); окисление **XIII** $KMnO_4$ приводит к **XIV**. Гидролизом 15%-ным $Na_2CO_3$ **XIII** превращают в **VI**; ДНФГ, т. пл. 251°. 46 *г* **XV** и 300 *г* **I** в 1000 *мл* $CH_3COOH$ нагревают 30 час. при 80°. Выделения газов не отмечают. Большую часть р-рителя удаляют в вакууме, остаток выливают в 5—6-кратный объем холодной воды, извлекают эфиром, из эфирного р-ра выделяют 17% **XVI** [т. кип. 160—164°/14 *мм*, т. пл. 71°; ДНФГ, т. пл. 257° (из этилацетата)] и часть в-ва, которое хроматографированием разделяют на 5,5 *г* **XVII**, т. пл. 138—139° (из лигр.), и 2 *г* **XVIII**, т. пл. 133° (из лигр.); ДНФГ, т. пл. 148°. 20 *г* **XIX** окисляют 450 *г* **I** в 1 *л* $CH_3COOH$ 24 часа при 80° аналогично окислению II. Наблюдается значительное выделение $CO_2$ и $CH_4$. При аналогичной обработке выделяют 14 *г* **IV**, 4,6 *г* **V** и 26,4 *г* смеси **XX** с **XXI** [омыляется кипячением с $NaHCO_3$ до **XXI**, т. кип. 150—152°/14 *мм*; ДНФГ, т. пл. 268° (из этилацетата); **XXI** окисляется $KMnO_4$ до **XXII**, т. пл. 76°], остаток после перегонки кипятят с 15%-ным $Na_2CO_3$, эфиром извлекают 6,2 *г* **XXII**. В. Скородумов

6Ж100. **Ароматизация 2-метил-, 4-метил-$\Delta^3$-тетрагидробензальдегидов.** Кугатова Г. П., Пошкене Р. А. «LietTSR Mokslų Akad. darbai, Тр. АН ЛитССР», 1960, Б2(22), 157—161 (рез. лит.).—Полученные нагреванием пиперилена или изопрена с акролеином в металлич. ампуле при 180—190° 2 часа 4-метил-(**Ia**) и 2-метилтетрагидробензальдегиды в присутствии S при 180° (в атмосфере $N_2$) ароматизируются в соответствующие *п*-(**IIa**) и *о*-толуиловые альдегиды (**IIб**). $CH_3$-группа при четвертичном C не мигрирует и не отщепляется. Получены семикарбазоны, диэтилацетали и к-ты. 42 *г* **Ia** и 22,32 *г* S кипятят 45 мин. и разгоняют в вакууме, выход **IIa** 47,1%; выход **IIб** 54%. Смесь 24,5 *г* семикарбазона **IIa** и 100 *г* $(COOH)_2$ перегоняют с водяным паром, извлекают эфиром, сушат $Na_2SO_4$, выход чистого **IIa** 58,4%. Аналогично очищают **IIб**, выход 40%. 3 *г* **IIa**, 5,2 *г* $Si(OC_2H_5)_4$, 0,2 *мл* 85%-ной $H_3PO_4$ и 2 *мл* абс. спирта выдерживают при 20° 24 часа, разбавляют эфиром. Эфирный р-р промывают 30%-ным NaOH, водой и сушат $Na_2SO_4$, выход диэтилацеталя **IIa** 83,3%. Аналогично получают 70% диэтилацеталь **IIб**. 3 *г* **IIa** и 2 *г* воды выдерживают на воздухе 1 месяц, выход *п*-толуиловой к-ты 94%. Аналогично из **IIб** образуется *о*-толуиловая к-та. И. Зайцев

6Ж101. **Недокись углерода и некоторые ее реакции. VII. Недокись углерода в реакции Фриделя —**

Крафтса. Дашкевич Л. Б., Израилев Л. Г. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 9, 3060—3062.—Взаимодействие $C_3O_2$ с ароматич. углеводородами в условиях р-ции Фриделя — Крафтса приводит к метиларилкетонам. $C_3O_2$ получали пиролизом р-ра ангидрида диацетилвинной к-ты в уксусном ангидриде при 750°, выход $C_3O_2$ 30%. Через смесь 100 *мл* сухого $C_6H_6$, 30 *г* $AlCl_3$ и 4 *г* $C_3O_2$ в течение 30 час. при 60° пропускают газообразную $C_3O_2$, разлагают льдом и HCl и выделяют ацетофенон с выходом 37%. Аналогично из толуола получен *n*-метилацетофенон, выход 43%; из этилбензола получен *n*-этилацетофенон, выход 52%, и из нафталина синтезирован α-ацетонафтон, выход 32%, т. пл. 53—54° (из сп.). Сообщение VI см. РЖХим, 1961, 3Ж54.

В. Беликов

6Ж102. **Реакция кетонов с аммиачным раствором окиси серебра. III. Окисление дезоксибензоина.** Векслер В. И. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 8, 2647—2650.—Окислением дезоксибензоина (I) аммиачным р-ром $Ag_2O$ при 54° получают бензойную к-ту (II) (~10% от веса I) и смесь трех карбонильных соединений состава $C_{56}H_{42}O_5$, состоящую на 55% из в-ва (IIIа) (т. пл. 96—105°), растворимого в эфире и горячем спирте, на ~25% из в-ва (IIIб) (т. пл. 130—137°), нерастворимого в спирте, и на ~20% из в-ва (IIIв) (т. пл. 140—148°), растворимого в эфире. Эти в-ва являются, по-видимому, продуктами уплотнения четырех молекул I. В-во IIIа образует моно-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 140—148°. На основании изучения ИК-спектров IIIа констатировано отсутствие группировки С—О—С. К р-ру 0,078 моля $Ag_2O$ в 0,7 моля $NH_4OH$ прибавляют 6,5 *г* NaOH и доводят р-р водой до 500 *мл*. При 54° по каплям в течение 2 час. прибавляют 7 *г* I в 50 *мл* спирта, перемешивают и нагревают 2,5 часа, из фильтрата выделяют 0,8 *г* II, осадок промывают спиртом, многократно обрабатывают ацетоном, после испарения которого получают 5,95 *г* в-ва, при обработке которого соответствующими р-рителями получают IIIа—в. Сообщение II см. РЖХим, 1958, № 3, 7903.

М. Ряшенцева

6Ж103. **Новый метод получения метиларилкетонов — посредством термического разложения α-арилоксипропиофенонов.** Royer René, Bisagni Emile, Hudry Claude. Sur un nouveau mode de formation des methyl aryl cétones: la pyrodécomposition des α-(aryloxy) propiophénones. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 6, 1178—1180 (франц.).—В продолжение работы (РЖХим, 1960, № 24, 96408) изучено термич. разложение (ТР) $ArOCH(CH_3)COC_6H_5$ [IIа—д; всюду **а** Ar = 3-$CH_3OC_6H_4$, **б** Ar = 3-$CH_3$-4-$(CH_3)_2CHC_6H_3$, **в** Ar = 5-$CH_3$-2-$(CH_3)_2CHC_6H_3$, **г** Ar = α-$C_{10}H_7$, **д** Ar = β-$C_{10}H_7$], протекающее в соответствии со схемой: $ArOCH(CH_3)$-$COC_6H_5 \rightarrow ArCOCH_3$ (II) + ArOH (III) + $C_2H_5COC_6H_5$ (IV) + $C_6H_5CHO$ (V) + $C_6H_5COOH$ (VI) + $H_2O$. Получены следующие результаты (приведены исходный I, средние для нескольких опытов выходы II, III, IV, V, VI и непрореагировавшего I в %): **а**, 6, 18, 10, 3,5, 1, 17; **б**, 12,5, 25, 7,5, 7, 2,5, 28; **в**, 1, 20, 32, 7, ~0, 30; **г**, ~0, 28,5, 30, 3, 0, ~0; **д**, 23,5, 28,5, 15, 4, 2, ~0. ТР I по сравнению с ТР $ArOCH_2COC_6H_5$ (VII) (РЖХим, 1960, № 17, 69473) отличается тем, что выход II в общем еще меньше, чем выход ArCHO из VII, а процент непрореагировавшего I (кроме Iг и Iд) больше, чем таковой для VII, т. е. замещение в $CH_2$-группе VII атома Н на $CH_3$-группу повышает термич. устойчивость. Помимо этого, при ТР I в отличие от ТР VII образуется IV, что снижает выходы V и VI. При ТР Iг и Iд происходит также дегидратация, сопровождаемая циклизацией, и образуются 3-метил-2-фенил-6,7-бензкумарон (VIII) и соответственно 3-метил-2-фенил-4,5-бензкумарон (IX). Строение VIII и IX установлено на основании их неидентичности изомерным им продуктам циклодегидратации Iг и Iд при действии $P_2O_5$, представляющими собой 2-метил-3-фенил-6,7-бензкумарон (X) и соответственно 2-метил-3-фенил-4,5-бензкумарон (XI). VIII и IX обладают более высокими т-рами плавления, чем X и соответственно XI, а также сильной флуоресценцией в р-рах, что характерно для 2-арилкумаронов по сравнению с 3-арилкумаронами. Кипятят 20 час. р-р эквимолярных кол-в $CH_3CHBrCO$-$C_6H_5$ и соответствующего фенола в ацетоне в присутствии $K_2CO_3$, разбавляют водой, подкисляют и получают I (приведены I, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): **а**, 82, 225/18, 76; **б**, 81, 220/15, 49; **в**, 79, 201/13, —, $n^{24}$ 1,5920; **г**, 86, —, 108; **д**, 90, —, 88. ТР I и выделение II—VI производилось, как описано раньше (см. вторую ссылку). Кубовый остаток от ТР Iг, смешанный с кубовым остатком от перегонки с паром дистиллята, полученного при ТР, перегоняют в вакууме и получают VIII, выход 21%, т. кип. 255—256°/20 *мм*, т. пл. 118° (из сп.). Кристаллизацией аналогичных фракций от ТР Iд получают IX, выход 20%, т. пл. 104° (из петр. эф.). 50 *г* Iг и 50 *г* $P_2O_5$ в 500 *мл* ксилола кипятят 30 мин., добавляют воду, перегоняют в вакууме и фракционной кристаллизацией получают X, т. пл. 80° (из петр. эф.-бзл.). Аналогично получен XI, выход 70%, т. пл. 55° (из сп.). Получены также IIб, т. кип. 254—256°/740 *мм*, $n^{20,5}$ 1,5320, оксим, т. пл. 85° (из разб. сп.), фенилгидразон, т. пл. 84° (из разб. сп.), и IIв, т. кип. 223—225°/743 *мм*, $n^{22}$ 1,5300.

А. Белоцветов

6Ж104. **К изучению *o*-ванилина. Сообщение VI. Кетооснования пирокатехина.** Profft E., Schindler M. Zur Kenntnis des *o*-Vanillins. VI. Mitt. Ketobasen des Brenzkatechins. «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 4, 375—383 (нем.).—С целью получения новых местноанестезирующих в-в из RCHO (I всюду R = 2-*н*-$C_3H_7$-3-$CH_3OC_6H_3$) через $RCHOHCH_3$ (II) получен $RCOCH_3$ (III). Конденсацией III с рядом алифатич. и гетероциклич. вторичных аминов и НСНО по Манниху синтезированы кетооснования, которые в случае пиперидина и морфолина оказались соответственно в 2,5 и 1,5 раза активнее кокаина. С целью получения противотуберкулезных в-в и фунгицидов окислением I получена RCOOH (IV), $RCONHNH_2$ (V), а также RCOCl (VI), $RCONH_2$ (VII) и RCN (VIII). К р-ру Гриньяра из 42,6 *г* $CH_3J$, 7,2 *г* Mg и 250 *мл* эфира при охлаждении добавляют 38,8 *г* I в 200 *мл* эфира, через 2 часа разлагают водой и разб. $CH_3COOH$, выход II 91%, т. кип. 158—160°/18 *мм*. К 100 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 500 *мл* воды и 45 *мл* конц. $H_2SO_4$ при т-ре до 40° медленно добавляют 63 *г* I, экстрагируют эфиром, остаток после отгонки эфира растворяют в 500 *г* $CH_3OH$ и 50 *г* лед. $CH_3COOH$, добавляют 46 *г* реактива Жирара, кипятят 45 мин., выливают в ледяную воду, на 9/10 нейтрализуют содой (бромтимоловый синий не меняет цвета), конечная конц-ия спирта 10—20%, экстрагируют эфиром, к водн. р-ру добавляют HCl или $H_2SO_4$ до установления конц-ии к-ты 0,5 н., через 2—3 часа экстрагируют эфиром и получают III, выход 63%, т. кип. 154—155°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5175; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 202—203°. К 4,16 *г* III, 1,21 *г* пиперидина и 0,9 *г* параформальдегида в 40 *мл* абс. спирта добавляют 2—3 капли конц. спирт. HCl, нагревают 8 час. при ~100°, вносят еще 0,3—0,5 *г* параформальдегида, в вакууме отгоняют спирт, фильтрат подкисляют очень разб. HCl, экстрагируют эфиром, водн. слой подщелачивают 2 н. $Na_2CO_3$ и экстрагируют эфиром, выход $RCOCH_2CH_2NC_5H_{10}$ 46%, т. кип. 128—131°/0,1 *мм*; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 116—117°; рейнекат, т. пл. 208° (разл.). Аналогично получают другие кетооснования (приводятся R′ в $RCOCH_2$-$CH_2R'$, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. ХГ в °С, т. пл. рейнеката в °С): диметиламино, 49, 134—137/0,4, 134—135, 134 (разл.); диэтиламино, 55, 118—121/0,03, —, 186 (разл.); дибутиламино, 54, 114—119/0,02, —, —; пирролидино, 40, 123—125/0,09, 127—128, 200 (разл.); морфолино, 49, 134—137/0,1, 147—148, 180 (разл.). К 20 *г* I в 400 *мл* ацетона добавляют 40 *г* $KMnO_4$ и 20 *г* $K_2CO_3$ так, чтобы р-р закипел, нагревают 30 мин. при ~100°,

отгоняют ацетон, к остатку добавляют воду, фильтруют, пропускают $SO_2$, выход **IV** 81%, т. пл. 52—53° (из петр. эф.). Пропусканием HCl (газа) в спирт. р-р IV получают этиловый эфир **IV**, выход 62%, т. кип. 168—169°/13 *мм*, и метиловый эфир **IV**, выход 61%, т. кип. 158—159°/17 *мм*. 10 *г* этилового эфира **IV**, 5 *г* 90%-ного гидразингидрата и 15 *мл* спирта кипятят 6 час., отгоняют в вакууме спирт, выход **V** 88%, т. пл. 68—69° (из сп.). Выход **VI** ($SOCl_2$, 30 мин.) 88%, т. кип. 156—158°/13 *мм*. Смесь 4 *г* **VI** и 40 *г* $(NH_4)_2CO_3$ нагревают 20 мин., обрабатывают 250 *мл* холодной воды, выход VII 41%, т. пл. 113—114° (из воды). Смешивают р-ры 2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 12 *мл* воды и 3 *г* $Na_2CO_3$ в 6 *мл* воды, добавляют 5 *г* I в 6 *мл* спирта и нагревают 30 мин., выход RCH=NOH 74%, т. пл. 65—66° (из петр. эф.). 6,5 *г* RCH=NOH, 11,2 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 11,2 *г* $CH_3$-COONa кипятят 3 часа, добавляют воду и экстрагируют эфиром, выход VIII 69%, т. кип. 168—169°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5211. Сообщение V см. РЖХим, 1960. № 17, 69506.

Ю. Волькенштейн

**6Ж105. Перегруппировка окси- и метоксибензилов. II.** Сомин И. Н., Кузнецов С. Г. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 6, 1842—1848.—В продолжение работы (см. сообщение I, РЖХим, 1960, № 17, 69478) исследуется перегруппировка *м*-оксибензилов: 3-$RC_6H_4COCOC_6H_3$-R′-2-OH-5 (**Iа—г**) → 3-$RC_6H_4C(OH)(COOH)C_6H_3R'$-2-OH-5 (**IIа—г**, где **а** R = R′ = H; **б** R = HO, R′ = H; **в** R = $CH_3O$, R′ = H; **г** R = H, R′ = $OCH_3$). I получают деметилированием (ДМ) метоксизамещ. бензилов 3-R-$C_6H_4COCOC_6H_3R'$-2-OR″-5 (**IIIа—в**, где **а** R = $CH_3O$, **б** R = $CH_3O$, R″ = $CH_3$, **в** R′ = $CH_3O$, R″ = $CH_3$) посредством $C_5H_5N \cdot HCl$ (**IV**) или HBr (к-той). Расщепление IIIб дает смесь **Iб, в**; из **IIIв** получается только **Iг**. Для установления строения Iг проведено сравнительное ДМ посредством HBr 2,2′-, 4,4′-диметокси-**III**, **IIIв** и IIIб; скорость ДМ *м*-метоксигруппы оказалась значительно большей по сравнению со скоростью ДМ *о*- и *п*-метоксигрупп. Перегруппировка **I** в **II** происходит легко при кипячении в водн. р-рах щелочей. **II** оказались устойчивыми, не изменяющимися в условиях, при которых *о*-оксиизомеры превращаются в лактоны. II идентифицируются в виде метиловых эфиров (МЭ), получаемых через Ag-соли. Скорость превращения оксибензилов падает в ряду ***мета*** > ***орто*** > ***пара***. В случае метоксибензилов орто-эффект оказался нормальным и скорость изменяется по ряду ***мета*** > ***пара*** > > *орто*. **IIIа** и **IIIв** получают окислением 3-метокси- и 2,5-диметоксифенилбензилкетонов $H_2SeO_3$ аналогично 2-метокси-III (см. предыдущую ссылку), выходы соответственно 88,5 и 97,5%. **IIIб** получают обычным способом из соответствующего бензоина. **IIIа—б** нагревают 2 часа с 2-кратным по весу кол-вом **IV** при 195—200° (метод А) или кипятят со смесью $CH_3COOH$ + + HBr (метод Б), получают I (приводятся **III**, т. пл. в °С, метод, получаемый I, выход в %, т. пл. в °С): **IIIа**, 90—91 (из сп.), А, **Iа**, 96,5, 97—98 (из бзл.-гексана или из $CCl_4$); IIIб, 82—83 (из сп.), А, **Iб**, 92, 149—149,5 (из воды или $C_2H_4Cl_2$), Б, **Iв**, 91,8, 68,5—69,5 (из бзл.); **IIIв**, 97—98 (из бзл.-гексана-сп.), Б, **Iг**, 95,5, 103—104 (из бзл.-гексана, или из воды, или из $CCl_4$). 2 *г* III в 20 *мл* $CH_3COOH$ и 4 *мл* HBr (*d* 1,48) кипятят 90 мин., прибавляют 180 *мл* 10%-ного NaOH, осадки III промывают р-ром щелочи и водой, из объединенных фильтратов подкислением выделяют оксиметоксибензил (ОМБ) (маслянистые в-ва извлекают эфиром). Приводятся положение $CH_3O$-групп в **III**, выход ОМБ в %, возврат III в %: 2,2′, 25,4, 70; 3,3′, 52,8, 42,5; 2,5′, 55, 42; 4,4′, 26,4, 70,5. 10 *г* I в 50 *мл* 20%-ного KOH кипятят 1—2 часа, подкисляют, эфиром извлекают II (приводятся к-та, выход в %, т. пл. в °С, выход в % МЭ, т. пл. в °С): **IIа**, 95,3, 149—151 (из воды), 93,5, 102,5—104,5 (из бзл.-гексана); **IIб**, 99, —, 93, 157—159 [из эф.-гексана или из $(C_4H_9)_2O$]; **IIв**, 91,7, —, 95,5, 103—104 (из бзл. или $C_2H_4Cl_2$); **IIг**, 87,3, 186 (разл.; из воды или $C_2H_4Cl_2$), —, —. Сравнение скоростей перегруппировки окси- и метоксибензилов производят на группах соединений (приводятся заместители сравниваемых бензилов, кол-во бензила в ммолях, р-ритель, конц-ия KOH в %, время кипячения в мин., выходы соответствующей к-ты или лактона в %, возврат бензила в %): 3-HO и 2-HO, 4,1, 30 *мл* воды, 5, 30, 89,7 и 22,6, 6,4 и 72; 2-HO и 4-HO, 4,1, 30 *мл* воды, 15, 30, 82,3 и 34,1, 15 и 65,6; 3,3′-$(HO)_2$ и 2,2′-$(HO)_2$, 4,1, 30 *мл* воды, 15, 30, ~100 и 4, — и 95; 2,2′-$(HO)_2$ и 4,4′-$(HO)_2$, 4,1, 6 *мл* воды, 30, 240, 85 и 7,3, 10 и 92; 3-HO и 3,3′-$(HO)_2$, 4,1, 30 *мл* воды, 5 + 4,1 ммоля KOH, 30, 90,5 и 30,7, 4,3 и 66; 3-$CH_3O$, 4-$CH_3O$ и 2-$CH_3O$, 5, 35 *мл* 50%-ного спирта, 5, 75, 84,5, 48,8 и 32,5, 10, 45,8 и 64,1; 3,3′-$(CH_3O)_2$, 4,4′-$(CH_3O)_2$ и 2,2′-$(CH_3O)_2$, 4,5, 35 *мл* 75%-ного спирта, 6, 120, 92,3, 40,6 и 18, 1,7, 55 и 78,3; 3-HO и 3-$CH_3O$, 5, 35 *мл* 50%-ного спирта, 5 + 5 ммолей KOH, 75, 32,8 и 85;9, 62 и 9,1. 1 *г* **IIб** или **IIг** в 10 *мл* 10%-ного NaOH и 2 *мл* $(CH_3)_2$-$SO_4$ нагревают 20—30 мин. при ~100°, прибавляют избыток конц. NaOH, нагревают еще 20—30 мин., разбавляют водой, извлекают эфиром, подкисляют, эфиром извлекают 3,3′- или 2,5-$(CH_3O)_2$-**II**. 5 *г* III и 2,5 *г* KOH в 13 *мл* $C_4H_9OH$ кипятят 10 мин., разбавляют эфиром, извлекают водой, водн. экстракт промывают эфиром, подкисляют, отфильтровывают или эфиром извлекают метоксизамещ. бензиловые к-ты (приводятся положение заместителей, т. пл. в °С): 2, 118—119 (из бзл.-гексана); 3, —; 4, 146—147 (из бзл.), 2,2′, 159—160 (из *изо*-$C_3H_7OH$); 3,3′, 107—108 (из *изо*-$C_3H_7OH$); 4,4′, 166—167 (из *изо*-$C_3H_7OH$); 2,5, 120,5—121,5 (из бзл.).

В. Скородумов

**6Ж106. Получение *п*-хинонэпоксидов.** Alder Kurt, Flock Franz Heinz, Beumling Herbert. Darstellung von *p*-Chinon-epoxyden. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 8, 1896—1899 (нем.).—В результате диенового синтеза циклопентадиена (I) с *п*-бензохиноном, *п*-толухиноном, *о*-, *м*- и *п*-ксило-*п*-хиноном получены соответствующие аддукты — циклопентадиен-*п*-хинон (**IIа**), циклопентадиен-*п*-толухинон (**IIб**), циклопентадиен-*о*-ксило-*п*-хинон (**IIв**), циклопентадиен-*м*-ксило-*п*-хинон (**IIг**) и циклопентадиен-*п*-ксило-*п*-хинон (**IIд**), которые при действии $H_2O_2$ дали α-окиси по двойной связи (активированной карбонильными группами) соответственно (**IIIа—д**). При пиролизе **III** происходит расщепление с образованием **I** и моноокисей *п*-хинона (**IVа**), *п*-толухинона (**IVб**), *о*-ксило-*п*-хинона (**IVв**), *м*-ксило-*п*-хинона (**IVг**) и *п*-ксило-*п*-хинона (**IVд**). Смешивали примерно эквивалентные кол-ва **I** и хинона в $CH_3OH$ при 20—30°, полученные **II** выделяли и перекристаллизовывали из смеси $C_6H_6$ и петр. эфира, выходы II 80—90%. Получены следующие II (перечислены **II**, т. пл. в °С): **а**, 78; **б**, 62; **в**, 46; **г**, —; **д**, 64. К р-ру 10 *г* II в ацетоне при 0° прибавляли 10 *мл* 20%-ного р-ра $Na_2CO_3$ и 20 *мл* 30%-ной $H_2O_2$, через несколько минут прибавляли 3 объема воды и полученные III перекристаллизовывали из 80%-ного $CH_3OH$, выходы 85—95%. Приведены III и т. пл. в °С: **а**, 118; **б**, 137; **в**, 167; **г**, 77; **д**, 65. Через трубку, нагретую до 420°, при 10 *мм* пропускали 10 *г* **III**, полученные IV очищали дробной возгонкой и перекристаллизовывали из лигроина или петр. эфира, выходы 80—95%. Приведены **IV** и т. пл. в °С: **а**, 83; **б**, 68; **в**, 79; **г**, 24—26; **д**, 92.

А. Берлин

**6Ж107. Синтез халконов на основе β-хлорвинилкетонов.** Кочетков Н. К., Беляев В. Ф. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 5, 1495—1497.—Конденсацией ArCOCH=CHCl (**Iа—в**, где **а** Ar = $C_6H_5$, **б** Ar = 4-$CH_3$-$C_6H_4$ **в** Ar = 4-$BrC_6H_4$) с эфирами фенолов 4-$CH_3OC_6H_5$ (**II**), 4-$C_2H_5OC_6H_5$ (**III**) или 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_4$ (**IV**) в $C_6H_6$ в присутствии $SnCl_4$ (**V**) в $C_6H_6$ получают халконы общей ф-лы ArCOCH=CHAr′ (**VI**). К 30,5 *г* **Iа** и 20,4 *г* **II** в 50 *мл* абс. $C_6H_6$ при охлаждении (лед + соль) за 2 часа прибавляют 43 *г* **V**, размешивают 40 мин., прибавляют 150 *мл* эфира и 150 *мл* воды, из эфирного слоя

выделяют 61,9% VI ($Ar = C_6H_5$, $Ar' = 4\text{-}CH_3OC_6H_4$) (VIa), т. пл. 76—77° (из сп.). Аналогично получают VI [приводятся Ar, Ar', в скобках исходные в-ва и их кол-ва, выход VI в %, т. пл. в °C (из сп.)]: $C_6H_5$, $4\text{-}C_2H_5\text{-}OC_6H_4$ (25 г Ia, 18 г III, 35 г V и 50 мл $C_6H_6$), 61, 62; $C_6H_5$, $3,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3$ (7 г Ia, 6,2 г IV, 11 г V и 50 мл $C_6H_6$), 40,1, 81—82; $4\text{-}BrC_6H_4$, $4\text{-}CH_3OC_6H_4$ (6,1 г Iв, 3 г II, 7,8 г V и 50 мл $C_6H_6$), 60, 142—143; $4\text{-}BrC_6H_4$, $4\text{-}C_2H_5\text{-}OC_6H_4$ (10 г Iв, 5,2 г III, 10,4 г V и 50 мл $C_6H_6$), 59,9, 123,5—124,5; $4\text{-}CH_3C_6H_4$, $4\text{-}C_2H_5OC_6H_4$ (7,3 г Iб, 5,8 г III, 13,2 г V и 50 мл $C_6H_6$), 69,6, 95,5—96; $4\text{-}CH_3C_6H_4$, $3,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3$ (VIб) (10,7 г Iб, 9,9 г IV, 18,7 г V и 50 мл $C_6H_6$), 61,1, 93,5—94,5. При окислении (с целью доказательства строения) 5 г VIa, 30 г $KMnO_4$ в 50 мл 5%-ного $Na_2CO_3$ (кипячение 2,5 часа) и последующем подкислении фильтрата получаются $4\text{-}CH_3OC_6H_4COOH$, т. пл. 181—182°, и $C_6H_5COOH$, т. пл. 121°. Аналогичным окислением VIб получают $3,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3COOH$, т. пл. 180—181° (после возгонки). В. Скородумов

**6Ж108. Синтез некоторых 2-окси-4-алкоксибензофенонов.** Ларин Н. А., Матвеева Е. Н., Смирнова В. С. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 7, 2377—2379.—В целях изыскания светостабилизаторов синтезированы $2\text{-}HO\text{-}4\text{-}ROC_6H_3COC_6H_5$ (**Ia—в**; всюду **а** $R = C_2H_5$, **б** $R = н\text{-}C_3H_7$, **в** $R = н\text{-}C_4H_9$) р-цией $2\text{-}HO\text{-}4\text{-}NaO\text{-}C_6H_3COC_6H_5$ (II) с RBr. К р-ру 0,05 моля $2\text{-}HO\text{-}4\text{-}HO\text{-}C_6H_3COC_6H_5$ и 2 г NaOH в 5 мл воды и 15 мл спирта при перемешивании добавляют $C_2H_5Br$, взбалтывают 1—2 мин., нагревают 1 час при 30—40°, затем 16 час. при 65—75°, охлаждают, приливают ~40 мл воды, эфиром экстрагируют **Ia**, выход 35%, т. пл. 54,5° (из 70%-ного сп.). К спирто-водн. р-ру **II** прибавляют 10 мл $н\text{-}C_3H_7Br$, встряхивают, нагревают при 70—80° 13 час., охлаждают, осадок отфильтровывают, эфиром извлекают **Iб**, выход 30%, т. пл. 67° (из 65%-ного сп.). Аналогично предыдущему получен **Iв**, выход ~40%, т. пл. 56—57° (из 80% сп.). Таким же путем получены не вполне идентифицированные продукты конденсации II с нормальными гексил-, октил-, нонил- и децилбромидами при ~100° (18—23 часа), приводятся выход в % продукта конденсации, т. пл. в °C соответственно: 15, 55,5; 13—15, 45—46; 28—30, 50,5; 18 (р-ция 15 час., 110—115°), 50. Д. Зыков

**6Ж109. Реакции ванилина и его производных. XXIX. 3,3',4,4'-тетраоксибензил и его восстановление.** Pearl Irwin A., Faber Harace B., Jr, Holman Waner C. Reactions of vanillin and its derived compounds. XXIX, 3,3',4,4'-tetrahydroxybenzil and its reduction. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 8, 1449—1450 (англ.).—При поисках средств борьбы с болезнями картофеля синтезирован $(3\text{-}RO\text{-}4\text{-}R'OC_6H_3CO)_2$ (I $R = R' = H$) (**Ia**) и изучен ряд его производных и продуктов восстановления. 50 г I ($R = CH_3$, $R' = H$) (**Iб**) и 50 г свежеосажденного сухого $C_5H_5N \cdot HCl$ нагревают при 160° до полного растворения, 2 часа нагревают при 190—200°, плав растворяют при 70° в 800 мл воды, нагревают до кипения, фильтрат подкисляют 6 н. HCl, через ~12 час. при ~20° получают 78% $\mathbf{Ia} \cdot 2H_2O$, т. пл. 125—130° (из воды), при плавлении обезвоживается; **Ia**, т. пл. 234—236°. К 50 г **Iб** в 500 мл лед. $CH_3COOH$ при кипении прибавляют 100 мл 48%-ной HBr, кипятят 3 часа, выпаривают в вакууме до половины объема, разбавляют 3 л воды, выделяется 44 г $\mathbf{Ia} \cdot H_2O$, т. пл. 113° (из воды). Ацетилированием **Ia**, $\mathbf{Ia} \cdot H_2O$ или $\mathbf{Ia} \cdot 2H_2O$ посредством $(CH_3CO)_2O$ в $C_5H_5N$ получают I ($R = R' = COCH_3$) (**Iв**), т. пл. 133—134° (из сп.). Метилирование всех трех форм **Ia** диметилсульфатом дает I ($R = R' = CH_3$), т. пл. 220—221° (из лед. $CH_3COOH$). 5 г $\mathbf{Ia} \cdot 2H_2O$ в 200 мл горячей воды восстанавливают 5 г Sn и 25 мл лед. $CH_3COOH$ (1,5 часа, ~100°), из фильтрата выделяют 1,2 г $3,4\text{-}(RO)_2C_6H_3CH(OR)COC_6H_3(OR)_2\text{-}3',4'$ (II $R = H$) (**IIa**) в виде $\mathbf{IIa} \cdot \frac{1}{2}H_2O$, т. пл. 186—188°; II ($R = COCH_3$), т. пл. 182—183°. К 5 г $\mathbf{Ia} \cdot 2H_2O$ и 10 г Sn в 200 мл горячей воды постепенно прибавляют 10 мл конц. HCl, нагревают 1,5 часа при ~100°, фильтрат выпаривают в вакууме, через несколько дней при ~20° получают 2,2 г $3,4\text{-}(RO)_2C_6H_3\text{-}CH_2COC_6H_3(OR)_2\text{-}3',4'$ (III $R = H$) (**IIIa**) в виде $\mathbf{IIIa} \cdot H_2O$, т. пл. 196—198° (из воды); III ($R = COCH_3$) (**IIIб**), т. пл. 127—128° (из сп.). **IIIa** получается также восстановлением $\mathbf{Ia} \cdot 2H_2O$ Sn-Hg и HCl в водн. или водно-спирт. р-ре. К 5 г $\mathbf{Ia} \cdot 2H_2O$ в 200 мл горячей воды прибавляют 10 кг Zn-пыли, нагревают до кипения, постепенно прибавляют 40 мл конц. HCl, через 5 мин. фильтрат выпаривают в вакууме, из остатка получают 4 г $[3,4\text{-}(RO)_2C_6H_3CH_2]_2$ (IV $R = H$) (**IVa**), т. пл. 151—152° (из воды); IV ($R = CH_3CO$) (**IVб**), т. пл. 148—149° (из сп.). Приведены УФ-спектры **Ia**, **Iв**, **IIa**, **IIIa**, **б** и **IVa**, **б**. Сообщение XXVIII см. РЖХим, 1958, № 15, 50285. В. Скородумов

**6Ж110. Алифатические феноксикислоты.** Carrière G. Alifatische phenoxyzuren. «Nederl. chem. ind.», 1960, **2**, № 18, 313—314 (гол.).—Обзор методов получения, р-ций и применения в качестве ростовых в-в и гербицидов. Библ. 9 назв. В. Беликов

**6Ж111. Триметоксифенильные соединения. IV. Реакция 3,4,5-триметоксибензальдегида с циануксусной кислотой.** Schiemenz Günter Paulus, Engelhard Hermann. Trimethoxyphenylverbindungen, IV. Die Reaktion von 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd mit Cyanessigsäure. «Chem. Ber.», 1960, **93**, № 8, 1751—1758 (нем.).—В результате конденсации 3,4,5-триметоксибензальдегида (I) с циануксусной к-той (II) в присутствии водн. NaOH образовалась 3,4,5-триметокси-α-циан-*транс*-коричная к-та (III), тогда как в пиридине в присутствии пиперидина, кроме того, одновременно образовались *цис*-изомер III (IV) и продукт декарбоксилирования IV — нитрил 3,4,5-триметокси-*транс*-коричной к-ты (V; VI к-та). Декарбоксилировать III не удалось. Соответственно при декарбоксилировании α-цианкоричной к-ты (1 час, 230°) получено только 13% нитрила коричной к-ты, т. кип. 127—131°/16 мм. При действии избытка II на I получен динитрил β-(3,4,5-триметоксифенил)-глутаровой к-ты (**VII**; **VIII** к-та), который превращен в диамид **VIII** (**IX**), в **VIII** и в ангидрид **VIII** (**X**). Из последнего получены моноамид **VIII** (**XI**) и диметиловый эфир **VIII** (**XII**). Кроме того, VII образовался непосредственно из **III**, но не из **V**. Из **VI** получен амид **VI** (**XIII**), который превращен в **V**. При встряхивании 12,4 ммоля **I** с избытком **II** в водн. р-ре NaOH постепенно выделилась Na-соль **III**, из которой получена **III**, выход 80%, т. пл. 221—223° (из бзл.). Смесь 25,5 ммоля **I**, 26,6 ммоля **II**, 30 мл пиридина и 10,1 ммоля (40 мол.%) пиперидина кипятили 5 час., после отгонки р-рителя в вакууме остаток обработали $C_6H_6$, из которого выделили **V**, выход 83%, т. пл. 95—97° (из водн. $CH_3OH$). В аналогичном опыте, но в присутствии 7 мол.% пиперидина из бензольного р-ра выделилась смесь плохо растворимых **III** и **IV**, т. пл. **IV** 170—172° (разл.; из бзл.), по отгонке р-рителя получено 57% **V**. При действии HCl-газа или водн. HCl **IV** дала **III**. Из 1,29 ммоля **III** в 5 мл пиридина и 5,1 ммоля пиперидина (5 час., кипячение) получают 82% **V**. К р-ру 37,5 ммоля **I** и 90 ммолей **II** в 30 мл пиридина прибавили 1,1 мл пиперидина и смесь кипятили 4 часа, после обычной обработки из бензольного р-ра выделилось 10% **V** и 55% **VII**, т. пл. 110—112° (из бзл.). В 10 мл конц. $H_2SO_4$ растворили 3,84 ммоля **VII** и через 3 дня красный р-р вылили в воду, после нейтр-ции $NH_3$ р-р выпарили досуха и остаток обработали горячим $CH_3OH$, р-ритель отогнали, остаток растерли с ацетоном и получили **IX**, выход 51%, т. пл. 167—170° (из $C_6H_5NO_2$). Смесь 9,4 ммоля **VII** и р-ра 64 ммолей KOH в 9,5 мл воды кипятили 5 час., осталось нерастворенным 2,7 ммоля **VII**, а из водн. р-ра при подкислении получили **VIII**, выход 88%, т. пл. 193—197° (из этилацетата-петр. эф.). Из 5.4 ммоля **VIII** и 10 мл $CH_3COCl$ (2 часа, кипячение) образовался **X**,

выход ~100%, т. пл. 174—175° (из лигр.). К смеси 0,79 ммоля X и 10 *мл* конц. водн. $NH_3$ через несколько дней (20°) добавили еще 5 *мл* р-ра $NH_3$ и р-р выпарили досуха, из остатка после обработки конц. HCl выделили XI, выход 99%, т. пл. 170—171°. Из X и избытка $CH_3OH$ (10 час., кипячение) получили XII, выход 95%, т. пл. 109—110° (из лигр.). В результате кипячения (4 часа) смеси 1,14 ммоля III, 40,3 ммоля II, 15 *мл* пиридина и 2,53 ммоля пиперидина образовалось 78% VII. Из 87,7 ммоля VI в 100 *мл* $CHCl_3$ по прибавлении р-ра 88,4 ммоля $(C_2H_5)_3N$ в 75 *мл* $CHCl_3$ образовалась триэтиламмониевая соль, которая в результате обработки р-ром 92,5 ммоля этилхлоругольного эфира в 65 *мл* $CHCl_3$ превращена в смешанный ангидрид, через 1 час прибавили 100 *мл* конц. водн. $NH_3$ и смесь встряхивали 4 часа, из водн. слоя выделили 17% VI, а из $CHCl_3$ 68% XIII, т. пл. 167—169° (из $CH_3OH$). К р-ру 34,8 ммоля XIII в 65 *мл* пиридина постепенно прибавляли 73 ммоля $POCl_3$, р-р быстро охлаждали до 20°, через 24 часа р-ритель удалили в вакууме, остаток обработали водой и получили 73% V. Сообщение III см. РЖХим, 1959, № 23, 82252. А. Берлин

**6Ж112. Деметилирование 2,3-диметокси-6-бромбензойной кислоты под действием бромистого водорода и уксусной кислоты. Пример сопутствующий миграции брома.** Pettit George R., Piatak David M. Hydrogen bromide-acetic acid demethylation of 2,3-dimethoxy-6-bromobenzoic acid. An example of concomitant bromine migration. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 5, 721—725 (англ.).—При деметилировании 2,3-диметокси-6-бромбензойной к-ты (I) в р-ре HBr в $CH_3COOH$ образовалась 2,3-диокси-5-бромбензойная к-та (II). Строение II доказано встречным синтезом, а также метилированием в 2,3-диметокси-5-бромбензойную к-ту (III) и сравнением ее с III, полученной окислением 2,3-диметокси-5-бромбензальдегида (IV). Для сравнения деметилированием 2-окси-3-метокси-6-бромбензойной к-ты (V) с $AlCl_3$ синтезирована 2,3-диокси-6-бромбензойная к-та (VI). I в кристаллич. виде была получена из V; восстановление 2,3-диметокси-6-нитробензойной к-ты (VII) с последующим бромированием по Зандмейеру привело к жидкой I. Идентичность обоих I доказана сравнением их анилидов. В случае отсутствия *о*-COOH-группы миграция Br не происходит. Так при действии HBr + $CH_3COOH$ на 3,4-диметокси-6-бромнитробензол (VIII), полученный нитрованием 4-бромвератрола (IX), образовался 3,4-диокси-6-бромнитробензол (X) и немного 3,4-диоксинитробензола (XI). Встречный синтез диацетата X (XII) осуществлен бромированием диметилметилендиоксибензола (XIII), нитрованием 3,4-(диметилметилендиокси)-бромбензола (XIV) и гидролизом 3,4-(диметилметилендиокси)-бромнитробензола (XV). 1,5 *г* VII в 20 *мл* спирта, содержащего 3 капли 48%-ной HBr, гидрируют при 3 *ат* над 75 *мг* 10%-ного Pd/C, фильтрат упаривают, остаток растворяют в 30 *мл* воды, при 5° диазотируют 0,55 *г* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды, через 45 мин. при 5° добавляют смесь $Cu_2Br_2$ (из 1 *г* $CuSO_4$), 0,65 *г* Cu-порошка, 2,6 *г* NaBr и 1 *г* $H_2SO_4$, оставляют при ~20° на ~16 час., экстрагируют эфиром, остаток после отгонки эфира дважды хроматографируют на силикагеле в $CHCl_3$, выход I 38,8%; анилид, т. пл. 139—141° (из $CH_3COOC_2H_5$-петр. эф.). К 0,5 *г* V и 0,2 *г* NaOH в 50 *мл* воды добавляют 0,5 *мл* диметилсульфата, кипятят 2 часа, добавляют NaOH до pH 11, кипятят еще 2 часа, подкисляют, экстрагируют эфиром и хроматографируют на силикагеле, выход I 85,1%, т. пл. 87—89° (из бзл.-петр. эф); анилид, т. пл. 140,5—141,5°. 0,93 *г* I и 5 *мл* 41%-ного HBr в лед. $CH_3COOH$ нагревают в трубке 1,6 часа при 130° и 65 мин. при 130—142°, упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из $CH_3OH$ + $CHCl_3$ и получают IV, т. пл. 222—223° (из воды). Смесь 1 *г* V, 12,3 *г* безводн. $AlCl_3$ и 80 *мл* сухого $C_6H_6$ кипятят 6 час., добавляют 7,5 *г* $AlCl_3$, кипятят 4 часа, добавляют при ~0° 50 *мл* конц. HCl и 35 *мл* воды и экстрагируют эфиром, выход VI 90,4%, т. пл. 182—185° (разл.; из воды). 18,7 *г* 2,3-диметоксибензойной к-ты, 900 *мл* $C_6H_5Cl$ и 80 *г* $AlCl_3$ кипятят 1 час, вносят 30 *г* $AlCl_3$, кипятят 2 часа, упаривают, обрабатывают 800 *мл* HCl-к-ты, выход 2,3-диоксибензойной к-ты 52,5%, т. пл. 207—208° (из воды). 3 *г* последней в 100 *мл* лед. $CH_3COOH$ обрабатывают 3,1 *г* $Br_2$, оставляют на 24 часа, выход II 70,4%. т. пл. 222—224° (из водн. $CH_3OH$). К 1,4 *г* II и 1,4 *г* NaOH в 30 *мл* воды добавляют 2,2 *г* диметилсульфата, кипятят 2 часа, добавляют NaOH до pH 11, кипятят 2 часа, подкисляют, выход III 70,1%, т. пл. 118,5—120° (из бзл.-петр. эф.). К 2,9 *г* IV и 4,8 *г* $AgNO_3$ в 50 *мл* воды медленно добавляют 2,3 *г* NaOH в 25 *мл* воды, кипятят 1 час, фильтрат подкисляют, выход III 84,1%, т. пл. 122—124° (из воды). К 70 *мл* конц. $HNO_3$ и 210 *мл* $CH_3COOH$ при ~10° медленно добавляют 10 *г* IX, через 1 час разбавляют водой и экстрагируют эфиром, выход VIII 82%, т. пл. 122—124° (из сп.). Смесь 1,8 *г* VIII и 7 *мл* 35%-ного HBr + лед. $CH_3COOH$ в запаянной трубке нагревают 1 час при 141° и 50 мин. при 140—142°, упаривают в вакууме, добавляют $(CH_3CO)_2O$ + $C_5H_5N$, оставляют на ~16 час. при ~20° и снова упаривают в вакууме, выход XII 36,7%, т. пл. 119—121° (из бзл.-петр. эф.); в некоторых опытах кристаллизацией продуктов р-ции из $C_6H_5CH_3$ выделяют X, выход 30—35%; маточный р-р упаривают в вакууме, хроматографируют в петр. эфире + $C_6H_6$ (1 : 2) на дезактивированной $Al_2O_3$ и получают диацетат XI, т. пл. 80—81°. Смесь 3 *г* XIII, 3,6 *г* N-бромсукцинимида и 6 *мл* $CHCl_3$ кипятят 6 час., разбавляют эфиром и получают XIV, выход 74,4%, т. кип. 97—102°/8 *мм*, 101—102°/20 *мм*. Смесь 1,05 *г* XV, 4 *мл* конц. HCl и диоксана нагревают 15 мин. при ~100°, упаривают в вакууме, добавляют $(CH_3CO)_2O$ + + $C_5H_5N$, нагревают 30 мин. при ~100°, выход XII 74,6%, т. пл. 120—122° (из бзл.-петр. эф.). Ю. В.

**6Ж113. Действие бензазида на оксибензойные кислоты и их метиловые эфиры.** Pepe Rodolfo O., Alvarez Alba Rosa. Accion de la benzazida sobre los acidos oxibenzoicos y sus esteres metilicos. «Arch. bioquim., quim. y farmac.», 1957—1958, **8**, № 1, 41—49 (исп.; рез. нем.).—При действии $C_6H_5CON_3$ (I) на $HOC_6H_4COOH$ (IIа—в, где **а** *пара*, **б** *мета*, **в** *орто*) получены $C_6H_5COOC_6H_4COOH$ (IIIа—в). Аналогичная р-ция происходит с метиловыми эфирами (МЭ) II. К охлажд. р-ру 2,76 *г* II в 14 *мл* 3 н. NaOH прибавляют охлажд. р-р 2,94 *г* I в 10 *мл* ацетона, перемешивают 2 часа, выливают в воду и добавляют 14 *мл* 3 н. HCl. Приведены III, выход в %, т. пл. в °C: **а**, 68, 224 (из $CH_3OH$); **б**, 62, 154, 3,04 *г* МЭ II в 6 *мл* ацетона, 2,94 *г* I в 8 *мл* ацетона и 7 *мл* 3 н. NaOH перемешивают 2 часа, добавляют воду и 7 *мл* 3 н. HCl, фильтруют или извлекают эфиром. Приведены МЭ III, выход в %, т. пл. в °C; **а**, 45, 132—134 (из $CH_3OH$, сп., $CH_3COOH$); **б**, 39, 82; **в**, 19, 85. МЭ IIIа и МЭ IIIб получены также этерификацией IIIа и IIIб. Этилированием IIIа и IIIб получены этиловые эфиры IIIа и IIIб с выходами 35 и 20% и т. пл. 88—89° и 56—58° соответственно. В. Беликов

**6Ж114. Реакция хлористого тионила с бензиловой и хлордифенилуксусной кислотами. Взаимное превращение ангидрида хлордифенилуксусной кислоты и хлорангидрида хлордифенилацетилбензиловой кислоты.** Wasserman Harry H., Wharton Peter S. The reaction of thionyl chloride with benzilic and chlorodiphenylacetic acids. Interconversion of chlorodiphenylacetic acid anhydride and chlorodiphenylacetylbenzilic acid chloride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 13, 3457—3460 (англ.).—В продолжение работы (РЖХим, 1956, № 8, 22408) изучено взаимодействие $SOCl_2$ с $(C_6H_5)_2C(OH)COOH$ (I) и с $(C_6H_5)_2CClCOOH$ (II). Найдено, что единственным продуктом р-ции I с $SOCl_2$ (взятых в молярных отношениях I : $SOCl_2$ = 1 : 6,4, нагревание 40 час. в $CCl_4$), вопреки данным (Stolle R., Ber., 1910, 43, 2471), является $(C_6H_5)_2CO$, выход 96%.

Но если I предварительно превратить в II, то при взаимодействии II с $SOCl_2$ (I : $SOCl_2$ = 1 : 3,5 моля, 40 час., нагревание в $CCl_4$) образуются два ранее описанных в-ва: сначала получается $(C_6H_5)_2CClCOOC(C_6H_5)_2COCl$ (III), которому ранее приписывалось строение $[(C_6H_5)_2(COCl)C]_2O$ (см. вторую ссылку), постепенно превращающийся в ангидрид II (IV). Строение III установлено по данным ИК-спектра и по его расщеплению при обработке $CH_3ONa$ в жестких условиях в смесь I и $(C_6H_5)_2C(OCH_3)COOH$ (V), которая идентифицирована в виде ее анилида (VI). При обработке тем же реагентом в более мягких условиях III превращается в $(C_6H_5)_2CClCOOC(C_6H_5)_2COOCH_3$ (VII). Строение IV подтверждено его получением из II в мягких условиях при действии $CH_3OC{\equiv}CH$ (VIII) и данными ИК-спектра. III и IV при нагревании в $CCl_4$ в присутствии HCl-газа или $BF_3$ превращаются друг в друга, причем образуется равновесная смесь, содержащая ~70% IV и 30% III. Обсуждается предполагаемый механизм этого превращения. Смешивают 0,088 моля I, 0,12 моля $CH_3COCl$ и 5 *мл* $CH_2Cl_2$, периодически встряхивают смесь 1,5 часа, оставляют на ~12 час., отделяют центрифугированием осадок II и высушивают его в вакууме над KOH, выход 62%, т. пл. 119° (разл.). К 0,028 моля II в 20 *мл* $CH_2Cl_2$ при охлаждении прибавляют по каплям 0,014 моля VIII в 5 *мл* $CH_2Cl_2$, оставляют на ~12 час., испаряют р-ритель и получают IV, выход 71%, т. пл. 129,5—130,5° (из бзл.-гексана). 0,24 моля II и 0,89 моля $SOCl_2$ в 600 *мл* $CCl_4$ кипятят ~6 час., упаривают в вакууме, а остаток многократно растворяют в гексане с последующим упариванием и получают III, выход 27%, т. пл. 120—120,5° (из бзл.). При кипячении ~40 час. того же р-ра аналогичной обработкой выделяют IV, выход 25%. Р-р $CH_3ONa$ (из 4 ммолей Na и 4 *мл* $CH_3OH$) и 1,94 ммоля III кипятят 3 часа при перемешивании, добавляют воду, извлекают эфиром и получают VII, выход 21%, т. пл. 113,5—114° (из бзл.). Р-р $CH_3ONa$ (из 1,9 ммоля Na и 1 *мл* $CH_3OH$) и 0,25 ммоля III нагревают в запаянной трубке 22 часа, а после добавления 0,8 *мл* воды еще 3 часа при 140°, подкисляют, извлекают эфиром, упаривают и кристаллизуют остаток из $CS_2$, получая I (53%), а упариванием маточного р-ра выделяют 43% V. Аналогичной обработкой из IV получают V с выходом 98%. 10 ммолей $(C_6H_5)_2CClCOCl$ (Staudinger H., Liebigs Ann. Chem., 1907, 356, 51), 10 ммолей $AgNO_3$, 5 ммолей $Ag_2O$ и 10 *мл* $CH_3OH$, высушенного Mg, кипятят 18 час., добавляют 10 *мл* воды, извлекают эфиром и упаривают. Остаток смешивают с р-ром 0,85 *г* 86%-ного KOH в 10 *мл* спирта, кипятят 1,5 часа, упаривают, добавляют воду, подкисляют, извлекают эфиром и получают V, выход 73%, т. пл. 107—108° (из $CS_2$-пентана). К р-ру 0,41 ммоля V в 1 *мл* $CH_2Cl_2$ добавляют 7 ммолей VIII, оставляют на 1 час при ~20° и упаривают, остаток нагревают с 0,48 ммоля анилина (2 часа, 90°), добавляют $CH_2Cl_2$, извлекают HCl-к-той, упаривают и получают VI, выход 31%, т. пл. 150,5—151,5° (из $CH_3OH$). Даны частоты в ИК-спектрах II, III, IV, VI и VII. А. Б.

**6Ж115. Некоторые производные галловой кислоты.** Загоревский В. А., Зыков Д. А., Орлова Э. К. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 9, 3103—3104.—В поисках в-в, обладающих резерпиноподобным действием, синтезированы β-диэтиламиноэтиловый эфир галловой к-ты (I), β-диметиламино-(II), β-диэтиламиноэтиловые эфиры (III) и γ-диметиламинопропиловый эфир (IV) 3,4,5-триацетоксибензойной к-ты (V к-та), а также N-(3,4,5-триацетоксибензоил)-фенотиазин (VI). V нагревают 1 час при 70° с 4 молями $SOCl_2$ и получают хлорангидрид V (VII), выход 70%, т. пл. 104—105° (из $CCl_4$). К 3,3 *г* VII в 1,5 *мл* дихлорэтана прибавляют 0,89 *г* 2-диметиламиноэтанола в 5 *мл* дихлорэтана, через 24 часа разбавляют 100 *мл* абс. эфира, осадок растворяют в 30 *мл* воды, насыщают NaCl, извлекают $CHCl_3$, сушат, упаривают в вакууме и высаживают эфиром хлоргидрат (ХГ) II, выход 84%, т. пл. 131,5—133° (из абс. сп.). Аналогично синтезируют ХГ III, выход 82%, т. пл. 105,5—107° (осаждением эфиром из дихлорэтана), и ХГ IV, выход 75%, т. пл. 154—155° (из ацетона). Смесь 34 *г* безводн. галловой к-ты, 25,8 *г* 2-диэтиламиноэтанола и 100 *мл* толуола насыщают сухим HCl и кипятят с отбором воды (~3,5 *мл*) 32 часа, сливают толуольный слой, добавляют 50 *мл* воды и 100 *мл* этилацетата и получают ХГ I, выход 35%, т. пл. 183—184,5° (из ацетона-абс. сп.). 53 *г* VII, 33,4 *г* фенотиазина и 150 *мл* дихлорэтана оставляют на 5 суток при ~20°, упаривают в вакууме, добавляют 50 *мл* абс. спирта и 100 *мл* абс. эфира и выделяют VI, выход 37,7%, т. пл. 180—181° (из абс. сп.). В. Беликов

**6Ж116. Синтез и изучение раскрытия циклов ангидридов и имидов некоторых несимметрически замещенных янтарных кислот.** Foucaud André. Contribution à la synthèse et à l'étude de l'ouverture de quelques anhydrides et imides succiniques dissymétriquement substitués. «Bull. Soc. scient. Bretagne. Sci. math., phys. et natur.», 1960, 35, Fasc. hors sér., 88 p., ill.) (франц.).—Синтезирован ряд производных несимметрич. замещ. янтарной к-ты и изучены пути раскрытия их ангидридов (АН) и имидов (ИМ). Синтез осуществляют по схемам: $C_6H_5COR$ (I) + $CNCH_2COOR'$ (II) → $C_6H_5C(R){=}C(CN)COOR'$ (III) → $C_6H_5C(R)(CN)CH(CN)COOR'$ (IV) → $C_6H_5C(R)(CONH_2)CH(CONH_2)COOR'$ (V) → 3-фенил-3-R-4-карбамоилсукцинимид (VI); IV → $C_6H_5C(R)(CN)CH(CN)COOH$ (VII) → 3-фенил-3-R-4-цианосукцинимид (VIII); VII → $C_6H_5C(R)(CN)CH_2CN$ (IX) → $C_6H_5C(R)(CN)CH_2CONH_2$ (X) или $C_6H_5C(R)CONH_2CH_2CN$ (XI); X или XI → 3-фенил-3-R-сукцинимид (XII) → $C_6H_5C(R)(CONH_2)CH_2COOH$ (XIII) или $C_6H_5C(R)(COOH)CH_2CONH_2$ (XIV); XIII или XIV → $C_6H_5C(R)(COOH)CH_2COOH$ (XV) → ангидрид XV (XVI). Нитрованием XV получают смесь *о*- и *п*-нитропроизводных, из которой выделяют $4\text{-}NO_2C_6H_4C(R)(COOH)CH_2COOH$ (XVII). Ангидриды XVII (XVIII) получаются аналогично XVI. В-во XIII синтезируют по схеме: $C_6C_5CH(R)CN$ (XIX) → $C_6H_5C(R)(Na)C$ → $NC_6H_5C(R)(CN)CH_2COOC_2H_5$ (XX) → $C_6H_5C(R)(CN)CH_2COOH$ (XXI) → XIII. Легкость гидролиза XXI в сернокислой среде объясняется наличием водородной связи между атомами азота и водорода карбоксила. XXI ($R = C_6H_5CH_2$) (XXa) после действия $SOCl_2$ и выливания в $NH_4OH$ вместо соответствующего амида или имида превращается в 2,4-диимино-3-фенил-3-бензилтетрагидрофуран (XXII). XIII и XIV нитруются аналогично XV, причем выделяют $4\text{-}NO_2C_6H_4C(R)(CONH_2)CH_2COOH$ (XXIII) и $4\text{-}NO_2C_6H_4C(R)(COOH)CH_2CONH_2$ (XXIV) соответственно. В щел. среде IX ($R = C_6H_5CH_2$) (IXa) омыляется в XV ($R = C_6H_5CH_2$) (XVa); в кислой среде в результате омыления и циклизации образуется 3-фенил-3-карбокситетралон-1 (XXV). Раскрытие цикла АН происходит под действием $NH_3$, а ИМ под действием NaOH. Разработан хроматографич. метод разделения смесей XIII и XIV, образующихся при этом раскрытии. Измерены константы ионизации XIII и XIV. При раскрытии АН преобладают XIV; раскрытие ИМ также приводит главным образом к XIV; ИМ оказывается более устойчивым к гидролизу в кислой среде; продолжительное нагревание с $H_2SO_4$ приводит к XV; также и нагревание со щелочью дает XV; лишь обработка щелочью на холоду производит раскрытие цикла с образованием амидокислот (АК). Приводятся рассуждения для объяснения этих фактов. 0,096 моля I ($R = CH_2C_6H_5$) (Ia), 0,19 моля II ($R = C_2H_5$) (IIa), 7,6 *г* $CH_3COONH_4$, 18,3 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 80 *мл* абс. $C_6H_6$ кипятят 20 час. с отделением образующейся воды, охлаждают, промывают $Na_2CO_3$, отгонкой р-рителя получают смесь двух геометрич. изомеров III ($R{=}C_6H_5CH_2$, $R'{=}C_2H_5$) (IIIa), из которой кристаллизацией выделяют один из изомеров (IIIб), выход 60%, т. пл. 66° (из сп.). Аналогично из 0,2 моля I ($R{=}C_2H_5$), 0,24 моля IIa, 36 *мл* лед. $CH_3COOH$, 15,5

$CH_3COONH_4$ и 160 *мл* $C_6H_6$ (кипячение 18 час.) синтезируют смесь изомеров III ($R=R'C_2H_5$), выход 84%, т. кип. 160—163°/4 *мм*; один из изомеров, т. пл. 46—47° (из сп.). Так же получают смесь двух изомеров III ($R=R'=CH_3$), выход 73%, т. кип. 137—138°/2 *мм*, один из которых имеет т. пл. 70° (из $CH_3OH$). Аналогично получают III ($R=C_6H_5CH_2$, $R'=CH_3$), т. кип. 195—200°/3 *мм*, и III ($R=C_2H_5$, $R'=CH_3$), выход 63%, т. кип. 151—152°/5 *мм*; один из геометрич. изомеров, т. пл. 16° (из $CH_3OH$). IIIa нагревают 1 час при ~250°, выделяют 3-фенил-2-цианонафтол-1, т. пл. 183° (из ксилола). 2 *г* IIб в 30 *мл* 20%-ного спирто-водн. р-ра NaOH кипятят 1,5 часа, по охлаждении выливают в воду, получают $C_6H_5CH_2C(C_6H_5)=CHCONH_2$, т. пл. 186° (из сп.). 10 *г* неочищ. IIIa в 30 *мл* спирта и 5 *г* KCN в 15 *мл* воды нагревают до кипения, охлаждают, подкисляют HCl (1 : 3), выливают в 150 *мл* воды, выделяют IV ($R = C_6H_5CH_2$, $R' = C_2H_5$) (IVa), выход 60% (в расчете на Ia), т. пл. 86° (из сп.). Аналогично получают IV ($R = C_6H_5CH_2$, $R' = CH_3$), т. пл. 114° (из $CH_3OH$). Аналогично синтезируют IV ($R = R' = C_2H_5$) (IVб), выход 67%, т. кип. 175—178°/1 *мм*, т. пл. 52° (из сп.), и IV ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$), выход 60%, т. кип. 190—192°/3 *мм*, т. пл. 62° (из $CH_3OH$). Так же получается IV ($R = R' = CH_3$), выход ~100%, т. пл. 65° (из $CH_3OH$). 12 *г* IVa в 30 *мл* $H_2SO_4$ (*d*, 1,83) выливают в 50 *г* льда, получают ~100% V ($R = C_6H_5CH_2$, $R = C_2H_5$) (Va), т. пл. 175—176° (из сп.). Аналогично синтезируют V ($R = R' = C_2H_5$) (Vб), выход ~100%, т. пл. 165° (из сп.). 5 *г* Va растворяют в 50 *мл* 1 н. NaOH (сп.-вода), подкислением HCl (1 : 3) выделяют VI ($R = C_6H_5CH_2$), т. пл. 198—200° (из водн. сп.). Это же в-во можно получить при нагревании Va вблизи т-ры плавления с выходом ~100%. Действием на холоду 1 н. спирто-водн. NaOH на Vб получают ~100% VI ($R = C_2H_5$), т. пл. 180° (из сп.). 10 *г* IVa в 200 *мл* 1 н. спирто-водн. $Na_2CO_3$ кипятят 0,5 часа, выливают в 200 *мл* воды, получают ~100% IXa, т. пл. 103° (из сп.). Подкислением предыдущего содового р-ра HCl выделяют VIII ($R = C_6H_5CH_2$), т. пл. 169° (из сп.). Аналогично получаются IX ($R = C_2H_5$) (IXб), выход 67%, т. кип. 165—170°/3 *мм*, т. пл. 38°, IX ($R = CH_3$), т. пл. 29°, и VIII ($R = C_2H_5$) (VIIIa), т. пл. 117° (из сп.). 2 *г* VIIIa в 28 *г* 93%-ной $H_2SO_4$ выдерживают 24 часа при ~20°, выливают на 50 *г* льда, выделяют VI ($R = C_2H_5$), т. пл. 180° (из сп.). 7 *г* IXa в 20%-ном спирто-водн. р-ре KOH кипятят 30 час., подкислением выделяют осадок, эфиром в аппарате Сокслета извлекают ~100% XVa, т. пл. 220° (из разб. $CH_3COOH$). 5 *г* IXa в 20,4 *г* $H_2SO_4$ (*d* 1,83), 12,9 *г* лед. $CH_3COOH$ и 4,1 *г* воды кипятят 8 час., выливают в лед, получают 83% XXV, т. пл. 192° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 280° (из $CH_3OH$). 2 *г* IXa при охлаждении растворяют в 28 *г* 93%-ной $H_2SO_4$, через 24 часа при ~20° выливают в 60 *г* льда, выделяют 80% $C_6H_5CH_2C(C_6H_5)(CONH_2)CH_2CONH_2$, т. пл. 200° (из сп.). 2 *г* IXa в 100 *мл* 0,25 н. NaOH в 50%-ном спирте кипятят 0,5 часа, выливают в воду, осадок (A) промывают водой, подкислением фильтрата выделяют 25% XII ($R = C_6H_5CH_2$); из осадка A получают 71% X ($R = C_6H_5CH_2$) (Xa), т. пл. 245—247° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 170° (разл.); из разб. сп.). 4 *г* $NH_4$-соли XXIa нагревают при 250° 35 мин., промывают $Na_2CO_3$ и эфиром, получают Xa. Аналогично получают X ($R = C_2H_5$), т. пл. 228° (из сп.). 5 *г* IXб кипятят в 120 *мл* 3 н. KOH в 50%-ном спирте 24 часа, по охлаждении подкисляют HCl, выделяют ~100% XV ($R = C_2H_5$), т. пл. 160° (из разб. $CH_3COOH$). 3 *г* IXб в 100 *мл* 1 н. NaOH в 20%-ном спирте нагревают 1 час, подкислением выделяют 70% XII ($R = C_2H_5$), т. пл. 99° (из сп.). Аналогично описанному выше синтезируют XII ($R = CH_3$), т. пл. 88° (из $CH_3OH$), и XV ($R=CH_3$), т. пл. 167° (из разб. $CH_3COOH$). 3 *г* XV постепенно вносят в 15 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,49) при охлаждении, через 0,25 часа выливают в 60 *г* льда, перекристаллизацией из разб. $CH_3COOH$ выделяют XVII (приводятся R, выход в %, т. пл. в °C): H, 52, 230; $C_2H_5$, 60, 218—220; $CH_3$, 56, 168. Аналогичным нитрованием XII получают *п*-нитро-XII (приводятся R, выход в %, т. пл. в °C): $CH_3$, 60, 156 (из сп.); $C_2H_5$, 75, 122—133. 0,6 *г* XV в 10 *мл* $SOCl_2$ кипятят 1 час, отгоняют $SOCl_2$ в вакууме, получают XVI [приводятся R, т. пл. в °C (из $CCl_4$)]: H, 53; $C_6H_5$, 91; $C_6H_5CH_2$, 112; $CH_3$, выход 80%, т. кип. 140°/2 *мм*, —; $C_2H_5$, выход 80%, т. кип. 165—170°/6 *мм*, —. Аналогично получают XVIII (приводятся те же показатели): $CH_3$, 123—124 (из бзл.); $C_2H_5$, 104—105 (из $CCl_4$); H, — (разлагается при перегонке). 2,3 *г* Na растворяют в 16 *г* *трет*-$C_4H_9OH$ в 300 *мл* абс. $C_6H_6$ кипячением 5 час., через 1 час при ~20° прибавляют ~0,09 моля XIX ($R = C_6H_5CH_2$), нагревают при ~100° 1,5 часа, по охлаждении прибавляют по каплям 0,1 моля $CH_2BrCOOC_2H_5$ (XXVI), кипятят 1,5 часа, из органич. слоя выделяют XX ($R = C_6H_5CH_2$), т. пл. 62°; его омыляют, выделяя 51% XXIa, т. пл. 163°. Аналогично получают XXI ($R = C_6H_5$) (XXIб), выход 70%, т. пл. 183°. 0,11 моля XIX ($R = C_2H_5$) и 4,7 *г* $NaNH_2$ в 200 *мл* эфира кипятят ~1,5 часа, по охлаждении по каплям прибавляют 0,22 моля XXVI, кипятят 1,5 часа, из эфирного р-ра выделяют 74% XX ($R = C_2H_5$) (XXa), т. кип. 145—150°/1 *мм*. 11,8 *г* XXa и 1,12 *мл* воды прибавляют к р-ру 1,43 *г* Na в 31,2 *мл* $CH_3OH$, оставляют на 48 час., прибавлением эфира полностью осаждают Na-соль, осадок промывают эфиром, растворяют в воде, прибавляют разб. $H_2SO_4$, эфиром извлекают XXI ($R = C_2H_5$), т. пл. 75° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично синтезируют 25% XXI ($R = CH_3$), т. пл. 84° (из бзл.-петр. эф.). 2 *г* XXIб растворяют в 28 *г* 93%-ной $H_2SO_4$, выдерживают 48 час. при 5°, выливают в 200 *г* льда, получают XIII ($R = C_6H_5$), выход 86%, т. пл. 159° (из разб. сп.). Аналогично синтезируют XIII [приводятся R, выход в %, т. пл. в °C (из разб. сп.)]: H, ~100, 172; $C_2H_5$, —, 198; $CH_3$, —, 172. Аналогично получают XIV ($R = H$), т. пл. 162° (из водн. сп.). 2 *г* XXIa и 10 *мл* $SOCl_2$ кипятят 1,5 часа, осторожно выливают в 25 *мл* $NH_4OH$, получают 60% XXII, т. пл. 143° (из сп.). Нагреванием в 1 н. спирто-водн. NaOH XXII превращается в Xa. Растворяют XXII в 10-кратном кол-ве 85%-ной $H_2SO_4$, выливают в лед, получают XIII ($R = C_6H_5CH_2$) (XIIIa). Аналогично нитрованию XV из XIII получают XXIII (приводятся R, выход в %, т. пл. в °C): H, —, 188 (из водн. сп.); $CH_3$, 83, 189—190 (из разб. $CH_3OH$); $C_2H_5$, 80, 184—186 (из водн. сп.). XIV ($R = H$) нитруется аналогично до XXIV ($R = H$), т. пл. 200° (из водн. сп.). В 0,4 *г* XVI или XVIII в 50 *мл* абс. эфира 45 мин. при 15° пропускают сухой $NH_3$-газ, удаляют р-ритель, растворяют в миним. кол-ве воды, подкисляют разб. $H_2SO_4$, главная часть АК выделяется в осадке; маточный р-р выпаривают в вакууме досуха, абс. ацетоном извлекают остальную часть АК (выход ≥ 99%) и подвергают хроматографированию. Приводятся взятый ангидрид, выход в % АК: XVI ($R = H$), 46,6; XVIII ($R = H$), 60,3; XVI ($R = C_6H_5$), 53,2 [XIV ($R = C_6H_5$), т. пл. 146°]; XVI ($R = CH_2C_6H_5$), 72,2 [XIIIa, т. пл. 202—205°; XIV ($R = CH_2C_6H_5$), т. пл. 230—232° (из сп.-ацетона)]; XVI ($R = C_2H_5$), 70,2 [XIV ($R = C_2H_5$), т. пл. 140°]; XVI ($R = CH_3$), 78 [XIV ($R = CH_3$), т. пл. 153—155°]; XVIII ($R = C_2H_5$), 67 [XXIV ($R = C_2H_5$), т. пл. 170° (разл.)]; XVIII ($R = CH_3$), 69,6 [XXIV ($R = CH_3$), т. пл. 180—182°]. 2 *г* ИМ и 50 *мл* 1 н. NaOH в 50%-ном спирте нагревают 0,5 часа при ~100°, охлаждают, подкисляют разб. HCl, неизмененный ИМ и XV извлекают эфиром, нерастворимые в эфире АК перекристаллизовывают из разб. спирта. Приводятся R исходного XII, полученное в-во, выход в %: $C_6H_5$, XIV ($R = C_6H_5$), 60; $C_6H_5CH_2$, XIV ($R = C_6H_5CH_2$), 40; $C_2H_5$, XIII ($R = C_2H_5$), 80. Из 4-$NO_2$-XII ($R = C_2H_5$ и $CH_3$) получают XXIII ($R = C_2H_5$) и XIII ($R = CH_3$) с выходами 70 и 65% соответственно. При гидролизе XII ($R = H$) выход смеси и АК 70% с содержанием 67% XIII (R =

14 Заказ 1461

= H) и 33% **XIV** (R = H); при гидролизе **XII** (R = $= CH_3$) выход смеси АК 30% с содержанием главным образом XIII (R = $CH_3$ и **XV** (R = $CH_3$), выход 70%.

В. Скородумов

6Ж117. **Восстановление замещенных резорцинов. Сообщение VI. Восстановление N,N-диметил-2,6-диоксибензамида.** Tomino Koichi, «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, 79, № 12, 1615—1617 (японск.; рез. англ.).—При гидрировании 1 *г* моногидрата N,N-диметил-2,6-диоксибензамида в 20 *мл* воды с 5,2 *мл* 1 н. NaOH над 2 *г* скелетного Ni в течение 2—3 час. происходит одновременное расщепление цикла и после подкисления получают $(CH_3)_2N$-$COCH_2CO(CH_2)_3COOH$ (I), выход 0,75 *г*, т. пл. 103°. Кипячение (10 час.) I с 20%-ной $H_2SO_4$ вызывает кетонное расщепление и приводит к $CO_2$, $(CH_3)_2NH$ и $CH_3CO$-$(CH_2)_3COOH$ (II), выход 77%; семикарбазон, т. пл. 175° (из $CH_3OH$). Строение II доказывают синтезом из $C_2H_5OOC(CH_2)_3COCl$. I получают из метилового эфира 2,6-диоксибензойной к-ты и 40%-ного водн. $(CH_3)_2NH$; безводн. амид, температура плавления 198—210° (разл.). Сообщение V см. РЖХимБх, 1960 № 18, 25560.

Н. Швецов

6Ж118. **О строении оксима фенолфталеина и родственных соединений.** Lund Henning. On the constitution of phenolphthalein oxime and related compounds. «Acta chem. scand», 1960, **14**, № 2, 359—378 (англ.).—На основании хим. свойств, ИК-спектров и полярографич. данных оксиму фенолфталеина (I) приписывается строение *п*-оксианила *о*-(*п*-оксибензоил)-бензойной к-ты. Рассмотрены ф-лы строения «анилидов» и «псевдоанилидов» *о*-бензоилбензойной к-ты. I синтезирован по описанному методу (см. РЖХим, 1955, № 20, 45937). Аналогично получен монометиловый эфир I, т. пл. 228°. 5 *г* *о*-(*п*-анизоил)-бензойной к-ты и 15 *мл* $SOCl_2$ кипятят 30 мин., избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 40 *мл* абс. $C_6H_6$ и к р-ру приливают р-р 5 *г* *п*-анизидина и 5 *г* $N(C_2H_5)_3$ в 50 *мл* абс. $C_6H_6$, нагревают 15 мин., выливают в воду, подкисляют $CH_3COOH$ до pH 4, из р-ра в $C_6H_6$ продукт экстрагируют 1 н. NaOH и осаждают 5,8 *г* в-ва, растворяют в эфире, выделяется 4 *г* 3-(4′-метоксифенил)-3-(N-4″-метоксифениламино)-фталида (II), т. пл. 156—158° (из эф.). Аналогично получены фталиды (указаны в-во и т. пл. в °С): 3-(4′-метоксифенил)-3-(N-фениламино)-фталид, 161; 3-фенил-3-(N-4′-метоксифениламино)-фталид, 195; 3-фенил-3-(N-фениламино)-фталид, 220—221, а также 2,6-диметиланил-2-(4′-метоксибензоил)-бензойной к-ты (III), 187. 3-(4′-метоксифенил)-3-(N-метил-N-фениламино)-фталид (**IV**) получен из хлорангидрида 2-(4-метоксибензоил)-бензойной к-ты и N-метиланилина в $C_6H_6$, т. пл. 103° (из $C_6H_6$-лигр.). 3-(4′-метоксифенил)-3-(N-метил-N-4″-метоксифениламино)-фталид, т. пл. 145°. Триметиловый эфир оксима фенолфталеина (**V**) получен по описанному методу (Meyer R., Spengler O., Ber., 1903, **36**, 2949). N-метилоксим фенолфталеина, т. пл. 160—165° (из водн. диоксана), получен прибавлением к 10 *г* фенолфталеина и 8 *г* KOH (70°) р-ра 3 *г* оксалата $CH_3NHOH$ в 20 *мл* $H_2O$, охлаждением черз 10 мин., добавлением 100 *мл* эфира и подкислением $CH_3COOH$. По известному методу (см. первую ссылку) синтезированы (указаны в-во и т. пл. в °С): *о*-(*п*-анизоил)-бенз-*п*-анизидид, 175—177 (**VI**); *о*-(*п*-анизоил)-бензанилид, 190—192; *о*-бензоилбенз-*п*-анизидид, 202; *о*-бензоилбензанилид, 195; *о*-(*п*-анизоил)-бенз-2,6-диметиланилид, 238. Этиловый эфир *псевдо*-2-(4-метоксибензоил)-бензойной к-ты (**VII**) получен из хлорангидрида и $C_2H_5OH$, т. пл. 76—78°. Электровосстановлением из I получен 2,3-*бис*-(*п*-оксифенил)-фталимидин, т. пл. 254—256°; из **II** (или **V**) синтезирован 2-(4″-метоксифенил)-3-(4′-метоксифенил)-2,3-дигидро-2-изобензазолон-1, т. пл. 130°; из **IV**, **V**, **VI**, **VII** получен один и тот же 3-(4-метоксифенил)-фталид, т. пл. 116—117°; из *о*-бензоилбензN,N-диэтиламида и из этилового эфира *о*-бензоилбензойной к-ты получен 3-фенилфталид, т. пл. 115°.

И. Зайцев

6Ж119. **Синтез препарата билигност.** Вишневская Г. О., Горбунова А. С., Желобенко В. А., Фиалков Ю. А., Шевченко О. И., Ягупольский Л. М. «Мед. пром-сть СССР», 1960, № 9, 25—30.—Разработан и внедрен в произ-во способ получения рентгеноконтрастного в-ва «билигност», представляющего собой 20%-ный водн. р-р динатриевой соли *бис*-2,4,6-трийод-3-карбоксианилида адипиновой к-ты (I карбоксианилид). Синтез I осуществлен по схеме: *м*-$O_2NC_6H_4COOH$ (II) → *м*-$H_2NC_6H_4COOH$ (III) → 2,4,6-$J_3$-3-$H_2NC_6HCOOH$ (**IV**); взаимодействием IV с дихлорангидридом адипиновой к-ты (**V**) получают I. 60 *г* II в 30 *мл* (по-видимому, 300) $CH_3OH$ гидрируют над 12 *г* влажного скелетного Ni при 25 *ат* (60°) и получают III, выход 80,5—81,5%, т. пл. 174—175°. Р-р 68,5 *г* III в 4 *л* дистил. воды. и 60 *мл* конц. HCl (х. ч.) обрабатывают при 80° активированным углем, фильтруют горячим, прибавляют при 20° 800 *мл* 2 н. р-ра комплекса KCl · JCl, перемешивают при 60° 3 часа, охлаждают и отфильтровывают **IV**. Полученную IV суспендируют в воде, прибавляют 20%-ный NaOH при 60° до растворения (объем р-ра 800—850 *мл*), добавляют 2—3 *г* $Na_2SO_3$, обрабатывают активированным углем при 60° 20 мин., добавляют при 60° 250 *г* NaCl, через ~12 час. охлаждают до 5° и отфильтровывают Na-соль **IV**. Очистку повторяют еще 1 раз, затем Na-соль растворяют в 4 *л* воды, повторяют обработку сульфитом и углем, осаждают **IV** 15%-ной HCl и сушат при 70°, выход 76%, т. пл. 194—195° (разл.). 40 *г* адипиновой к-ты и 56,4 *г* $PCl_3$ за 4 часа нагревают до 90° и перемешивают при этой т-ре до прекращения выделения HCl, сливают при 20° полученный р-р V в $PCl_3$, добавляют 80 *мл* сухого дихлорэтана, упаривают при 200—250 *мм* при периодич. добавлении дихлорэтана до полного удаления $PCl_3$ и получают р-р **V** в дихлорэтане, выход 71%. От р-ра 42,5 *г* **IV** в 250 *мл* сухого $C_6H_5Cl$ отгоняют 20—30 *мл* р-рителя, к кипящему р-ру добавляют за 30 мин. смесь 7,55 *г* V и 30 *мл* $C_6H_5Cl$, кипятят 2,5 часа, охлаждают, отфильтровывают неочищ. I и очищают через динатриевую соль, как описано выше. Высаживание I производят прибавлением слабощел. р-ра к 10%-ной HCl при 40°, выход I 70%, т. пл. 291—293° (разл.).

В. Беликов

6Ж120. **Окисление органических соединений с помощью водного сульфата.** Toland William G. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate. «J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, № 8, 1911—1916 (англ.).—**Водные р-ры сульфатов в присутствии соединений серы низших валентностей при 300—350° окисляют органич. соединения в к-ты. Р-ция применима к парафинам, олефинам, алкилированным ароматич. соединениям и частично окисленным в-вам. Гетероциклич. соединения подвергаются окислительному распаду. Нафтены дегидрогенизируются с образованием ароматич. соединений и фенолов. Наилучшие результаты получены с $(NH_4)_2SO_4$ в качестве окислителя и $H_2S$ в качестве инициатора. Испытаны сульфаты Al, Fe, K, Na и Li, а также инициаторы $(NH_4)_2S$, S, $NH_4HSO_4$, $(NH_4)_2S_2O_3$ и $H_2Se$. В случае $C_6H_4(CH_3)_2$ (I) окисление проходит по ур-нию $I + {}^3/_2(NH_4)_2SO_4 \rightarrow C_6H_4(COONH_2)_2 + 2H_2O + NH_3 + {}^3/_2 H_2S$. Константа равновесия = $= (H_2S)^3(SO_4^{2-})(H^+)^2$. Окисление сульфатами может также явиться методом получения серы из сульфатов и $H_2S$, для чего после установления равновесия снижают т-ру и выпускают газы из реактора. Проведено также окисление некоторых ароматич. соединений с помощью серы и ее соединений промежуточной валентности. Методика окисления и аппаратура описаны ранее (РЖХим, 1959, № 8, 27406). При окислении смеси I (здесь и далее 85% мета-изомера и 15% пара-изомера) с помощью $(NH_4)_2SO_3$ (2 моля на 1 моль; 70 мо-**

лей воды, 0,4 моля $NH_4OH$, 315°, 60 мин.) по окончании р-ции спускают давление, смесь отгоняют с паром до pH 7, остаток обрабатывают $SO_2$, степень превращения I 69,5%, выход толуиловых к-т 38,5%, фталевых 25,9%; 10,5% к-т присутствует в виде амидов. Для других опытов окисления приводятся окисляемое в-во, окислитель в молях на 1 моль, вспомогательное в-во в молях на 1 моль, кол-во воды в молях на 1 моль, т-ра р-ции в °C, время в мин., процент превращения, выход толуиловой к-ты (II) в %, выход фталевой к-ты (III) в %: Na-соль II (85% мета-изомера, 15% пара-изомера) 4S, —, 56, 288, 360, 100, —, 87,1; Na-соль **II**, 3S 1NaOH, 53, 293, 270, 72, —, 92; Na-соль **II**, 6S, 3NaOH, 56, 288, 230, 100, —, 90,5; Na-соль II 2,7 S 5,5 NaOH, 56, 282, 240, 7,5, —, 95; Na-соль *п*-**II**, $1Na_2SO_3$, 0,7 $H_2S$, 100, 315, 60, 13,6, —, 87,1; Na-соль *п*-**II**, $1Na_2SO_3$, $2CH_3COOH$ и 0,7 $H_2S$, 100, 315, 60, 23,3, —, 80; **I**, 2,2 $(NH_4)_2SO_3$, 2,2 $NH_4SH$, 56, 315, 60, 96,7, 4,2, 87,2; **I**, 2 $NH_4HSO_3$, 2,4 $NH_4SH$, 56, 315, 60, 96,1, 5,9, 76,4; Na-соль *п*-**II**, $1Na_2S_2O_3$, —, 100, 315, 60, 40,6, —, 93,2; *м*-**I**, 1,5 $Na_2S_2O_3$, —, 53, 315, 90, 34, 42,2, 37,9; *м*-**I**, 1,5 $(NH_4)_2S_2O_3$, —, 53, 315, 90, 100, 0, 94,8. Для окисления с помощью $(NH_4)_2SO_4$ приводятся окисляемое в-во в молях, кол-ва $(NH_4)_2SO_4$, $H_2S$, воды в молях, т-ра р-ции в °C, давление в *ат*, время в мин., процент превращения, продукты и их выход в мол.%: $3CH_4$, 3,03, 1,83, 325—350, 23,1, 70, —, —, Co, 8, $CO_2$, 92; 3 циклогексан, 2, 1, 90, 315, 19,5, 120, 51,3, фенол, —; 3 метилциклогексан, 2, 1, 90, 315, 19, 1, 60, 30,7, $C_6H_5COOH$, —, фенол, —; 4 этилен, 2, 7, 90, 325, 24,7, 15, 100, $CH_3COOH$, 63,5; 3,3 пропилен, 1,51, 3,9, 60, 315, 26,8, 60, 81,8, $C_2H_5COOH$, —; 2,9 изобутилен, 1,67, 3,9, 60, 315, 32,2, 45, 83, *изо*-$C_3H_7COOH$, —; 0,5-циклооктатетраен, 0,8, 0,2 $(NH_4)_2S$, 50, 330, 16,1, 90, 100, $C_6H_5COOH$, —; 1 тетрагидрофурфуриловый спирт, 1, 0,6, 90, 315, 15,8, 90, 100, глутаровая к-та, —, $CH_3COOH$, —, 2,12 *м*-**I**, 3,5, 1S, 53, 325, 19,7, 60, 100, *м*-**III**, 89; 1,5 *п*-**I**, 2,3, 4,6 $NH_4HS$, 100, 315, 20,7, 60, 56,8, *п*-**II**, 42,4, *п*-**III**, 37,6, 1,5 *п*-**I**, 2,3, 4,6 $(NH_4)_2S$, 100, 315, 20,7, 360, 100, *п*-**III**, 96,2; 1,86 *о*-**I**, 3,5, 1, 50, 325, 20,4, 40, 90, $C_6H_5COOH$, 27,2, *о*-**II**, 35,1, *о*-**III**, 6; 2,12 *м*, *п*-**II** (85/15), 1,73, 1,1, 53, 325, 18, 30, 100, *м*-**III**, 99,7, $C_6H_4(COOH)_2$-*п*, —; 1*п*-$H_3CC_6H_4SO_3NH_4$, 0,76, 1, 60, 332, 18,2, 90, 100, *п*-$HOOCC_6H_4SO_3H$, 59,3. Для опытов с различными сульфатами приводятся окисляемое в-во, окислитель, инициатор и вода в молях на 1 моль, т-ра р-ции в °C, время в мин., процент превращения, продукты, выход в %: *п*-**I**, 1,53 $(NH_4)_2SO_4$, 3,1 $NH_4HS$, 80, 315, 360, 100, *п*-**III**, 96,2; *п*-**I**, 0,67 $Al_2(SO_4)_3$, $1H_2S$, 50, 335, 60, 100, $C_6H_5COOH$, 13,1, *п*-**II**, 12,3, *п*-**III**, 27,5; *п*-**I**, 0,5 $K_2SO_4$, 1,5 $KHSO_4$, 0,66 $H_2S$, 100, 329, 60, 98,6, $C_6H_5COOH$, 1, *п*-**III**, 73; *м*, *п*-**II**, 0,29 $Al_2(SO_4)_3$, 0,2 S, 40, 327, 30, 61,9, *м*, *п*-**III**, 63,8; I, 1,65 $FeSO_4$, $1H_2S$, 53, 327, 60, 59, $C_6H_5COOH$ и **II**, 7; I, 1,65 $Li_2SO_4$, $1H_2S$, 53, 329, 60, 15,3, II, 26,2; *п*-**I**, 3,1 $Na_2SO_4$, 2,2 $(NH_4)_2S$, 74, 315, 60, 6,9, *п*-**II**, 34,8, *п*-**III**, 14,6; толуол, $1K_2SO_4$, 0,5 $H_2S$, 50, 343, 120, 45, $C_6H_5COOH$, 24,5. Для опытов с различными инициаторами приводятся инициатор, $(NH_4)_2SO_4$, углеводород, к-та (все кол-ва в молях): —, 1,65, 1 *п*-**I**, 0; 0,5 $H_2S$, 1,65, 1 *п*-**I**, 1,9; 0,2 $(NH_4)_2S$, 0,8, 1 толуол, 0,72; 1 S, 3,5, 2,12 **I**, 3,75; 0,5 $NH_4HSO_3$, 3,5, 2,12 **I**, 3,33; 0,5 $(NH_4)_2S_2O_3$, 3,5, 2,12 *п*-**I**, 2,8; 0,2 $H_2Se$, 0,8, 1 толуол, 0,51. Для опытов по получению серы приводятся сульфат, $H_2S$ и вода в молях, т-ра р-ции в °C, время в мин., кол-во S в молях: $2(NH_4)_2SO_4$, 7,90, 327, 60, 6,2; 1,5 $Na_2SO_4$, 6, 53, 327, 15, 0,75; $2K_2SO_4$, 8,8, 50, 335, 80, 0,42; $2K_2SO_4$(+2 моля $C_6H_5COOH$), 8,8, 50, 335, 80, 1,21; 2,5 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 10, 90, 327, 60, 0,1; 1,5 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 6, 53, 327, 15, следы. Ю. Волькенштейн

**6Ж121. Замещенные гидразиды оксикарбоновых кислот. III. Моноацильные производные арилгидразидов диарил- и диалкилгликолевых кислот.** Бердинский И. С. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 6, 2030—2032.—Синтезирован ряд N-ацетильных и N-бензольных производных арилгидразидов диалкил- и диарилгликолевых к-т с возможным анальгетитич. действием. В типичном опыте р-р 1 *г* фенилгидразида бензиловой к-ты (I) в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 40 мин. на кипящей водяной бане. Таким путем получены $C_6H_5N(COCH_3)NHCOCR_2OH$ (II) (далее указаны R, выход в %, т. пл. в °C): $C_6H_5$, 84,1, 226—227 (из лед. $CH_3COOH$); *п*-$CH_3C_6H_4$, 88,1, 180—181 (из сп.); *м*-$CH_3C_6H_5$, 80,4, 175—176 (из лед. $CH_3COOH$); *о*-$CH_3OC_6H_4$, 89,7, 148—151 (из разб. $CH_3COOH$); $C_6H_5CH_2$, 89,3, 249—250 (из лед. $CH_3COOH$). Аналогично получены другие II (даны те же показатели): $C_2H_5$, 67,2, 132—133 (из бзл.); $C_3H_7$, 85,7, 167—168 (из толуола); *изо*-$C_3H_7$, 60, 189—190 (из лед. $CH_3COOH$); $C_4H_9$, 86,9, 173—174 (из разб. сп.); *изо*-$C_5H_{11}$, 94,1, 214—215 (из лед. $CH_3COOH$); $C_8H_{17}$, 76,4, 143—144 (из сп.); аналогично получен *п*-$BrC_6H_4N(COCH_3)NHCOC(C_4H_9)_2OH$, выход 89,3%, т. пл. 207—208° [из $(CH_3CO)_2O$]. К р-ру *м*-$CH_3C_6H_4MgBr$ (из 20,5 *г* *м*-$CH_3C_6H_4Br$ и 2,8 *г* Mg) прибавляют 5 *г* этилового эфира β-фенилгидразида щавелевой к-ты, нагревают 20 мин. на водяной бане и разлагают разб. HCl, извлекают эфиром фенилгидразид *м*-толиловой к-ты, выход 72,3%, т. пл. 158—159° (из толуола). 1 *г* I и 0,7 *г* $C_6H_5COCl$ в $C_6H_6$ нагревают 15 мин., получают β-бензоил-β-фенилгидразид бензиловой к-ты. Далее указаны R, выход в %, т. пл. в °C N-бензольных производных фенилгидразидов диарил- и диалкилгликолевых к-т общей ф-лы $C_6H_5N(COC_6H_5)NHCOC(OH)R_2$: $C_6H_5$, 94,6, 246—247; *п*-$CH_3C_6H_4$, 92,3, 223—225; $C_6H_5CH_2$, 81,8, 221—221,5; $C_2H_5$, 81,6, 207—208; $C_3H_7$, 85,7, 220—222; $C_4H_9$, 94,9, 242—243. Сообщение II см. РЖХим, 1959, № 2, 4652. И. Зайцев

**6Ж122. Взаимодействие хлоргидратов амидов с аминами.** Зильберман Е. Н., Куликова А. Е. «Ж. Всес. хим. о-ва (бывш. Хим. наука и пром-сть)», 1960, **5**, № 1, 107—108.—Взаимодействием эквивалентных кол-в хлоргидратов ацетамида, δ-цианвалероамида (I) и бензамида с анилином (II) получены с выходом ~100% соответствующие анилиды. Указанная р-ция может быть применена для идентификации амидов. Смесь 16,25 *г* I и 9,3 *г* II нагревают 1 час. при 160—170°, обрабатывают при ~20° водой и получают δ-цианвалероанилид, выход 99,5%. М. Ряшенцева

**6Ж123. Конденсация ароматических нитросоединений с арилацетонитрилами. I. Нитробензол.** Davis R. B., Pizzini L. C., Benigni J. D. The condensation of aromatic nitro compounds with arylacetonitriles. I. Nitrobenzene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 11, 2913—2915 (англ.).—Цианистый бензил (I) и нитробензол (II) с р-ром KOH и $CH_3OH$ дают оксим 4-(фенилцианометилен)-циклогексадиен-2,5-она-1 (III). Таутомерных форм продукта конденсации не обнаружено. II аналогично реагирует с *п*-хлор-, *п*-метоксибензилцианидами и α-нафтилацетонитрилом, давая соответствующие арилцианометиленхиноноксимы (IV—VI). Структура продуктов конденсации подтверждена ИК-спектрами и данными ядерного магнитного резонанса. В р-р 60 *г* KOH (85%-ного) в 300 *мл* абс. $CH_3OH$ при 50° приливают 32,2 *г* I и 30,8 *г* II, перемешивают при 50—55° 4 часа, охлаждают, добавляют 400 *мл* воды и р-р 109 *г* лед. $CH_3COOH$ в 100 *мл* воды. Промытый разб. $CH_3OH$ и высушенный осадок обрабатывают кипячением $C_6H_6$ (150 *мл*) 15 мин., охлаждают, выход III 77, т. пл. 161° (из бзл.). Аналогично получены **IV**, выход 77%, т. пл. 195°, **V**, выход 77%, т. пл. 161°, и **VI**, выход 65%, т. пл. 169°. К р-ру 30 *г* KOH (85%-ного) в 300 *мл* воды добавляют 11 *г* хиноноксима и перемешивают до растворения, вносят 60 *г* 30%-ной $H_2O_2$ в 140 *мл* воды и выдерживают при ~20° 3 часа, получают 6,5 *г* *п*-нитробензофенона. Аналогично получены *п*-хлор- и *п*-метоксифенил-*п*-нитрофенилкетоны. И. Зайцев

**6Ж124. Взаимодействие *п*-нитрофенилацетилена с низшими предельными одноосновными кислотами.** Большухин А. И., Орлова А. Н. «Ж. общ. хи-

мии», 1960, 30, № 9, 2986—2988.—При действии уксусной, пропионовой и масляной к-т на *п*-$O_2NC_6H_4C{\equiv}CH$ (I) получаются *п*-$O_2NC_6H_4COCH_3$ (II) и димер II динитродипнон (III). Получение II свидетельствует об образовании в процессе р-ции сложных β-виниловых эфиров, которые выделены не были ввиду их неустойчивости. К р-ру 1 *г* HgO в смеси 12 *г* лед. $CH_3COOH$ и 10 *г* $(CH_3CO)_2O$ добавляют 1 *мл* эфирата $BF_3$ и 5 *г* I (т. пл. 153°), кипятят 10 час. и выделяют **II**, выход 16%, т. пл. 80—81°, семикарбазон, т. пл. 234—235°, оксим, т. пл. 169—170°, фенилгидразон, т. пл. 131—132°, и **III**, выход 3,5%, т. пл. 151—152°; семикарбазон, т. пл. 223—224°. В. Беликов

6Ж125. **N-(*о*-нитробензоил)-антраниловая кислота как продукт превращения *о*-нитробензальдегида.** Ionescu Maria, Mantsch Horst, Goia Ileana. N-(*o*-Nitro-benzoyl)-anthranilsäure als Umwandlungsprodukt von *o*-Nitro-benzaldehyd. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 9, 2063—2065 (нем.).—*о*-Нитробензальдегид (I) в смеси с ароматич. углеводородами, лучше всего с антраценом (II) и фенантреном, в присутствии полифосфорной к-ты (ПФК) подвергается окислительно — восстановительным р-циям, причем часть I превращается в антраниловую к-ту и конденсируется с ней, образуя N-(*о*-нитробензоил)-антраниловую к-ту (III). Часть II при этом окисляется до антрахинона.

Дегидратация III приводит к образованию в-ва (**IV**). Смесь 5 *г* I и 5 *г* II с 84%-ной ПФК [из 30 *г* $P_2O_5$ и 15 *мл* $H_3PO_4$(*d* 1,75)] выдерживают в сушильном шкафу 4 часа при 90° при периодич. встряхивании, обрабатывают водой, осадок извлекают NaOH, подкисляют и получают III, выход 59%, т. пл. 239° (из водн. сп.). 0,5 *г* III, 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,25 *г* безводн. $CH_3COONa$ нагревают на водяной бане 30 мин., выливают в воду и получают IV, т. пл. 196° (из сп.). В. Беликов

6Ж126. **Синтез *о*- и *п*-нитрофенилянтарных кислот.** Tandon S. P., Chauhan J. S. Preparation of ortho and para-nitrophenylsuccinic acids. «Виджнана паришад анусадхан патрика, Vijnana parishad anusandhan patrika, Res. J. Hindi Sci. Acad.», 1959, 2, № 1, 7-8 (хинди; рез. англ.).—Прямым нитрованием фенилянтарной к-ты (I), проводимым в точно контролируемых условиях, получается смесь *о*-нитро-**I**, т. пл. 200, и *п*-нитро-I, т. пл. 222°, выделенных в чистом виде.

В. Скородумов

6Ж127. **О синтезе β-(2,4-динитрофенил)-этилгалогенидов.** Лиманов В. Е. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 6, 2091—2092.—К р-ру 0,02 моля 4-$O_2NC_6H_4C_2H_4Br$ в 15 *г* $H_2SO_4$ приливают смесь 2 *г* $HNO_3$ и 4 *г* $H_2SO_4$ при 15°, размешивают 3 часа, выливают на лед, экстрагируют $C_6H_6$, выход β-(2,4-динитрофенил)-этилбромида 20%, т. пл. 34°. Аналогично получен β-(2,4-$NO_2$)$_2$-$C_6H_3C_2H_2Cl$ (24 часа, ~20°; 5 час., ~40°), выход 89%, т. пл. 23,5°. И. Зайцев

6Ж128. **Действие аллил- и пропиламинов на 1,3-дихлор-4,6-динитробензол.** Rossi Pier Filippo, Guasco Gianfranco. Azione dell'allil-e della propilammina sull'$_{1,3}$-,4-dicloro-$_{4,6}$-dinitrobenzene. «Ann. chimica», 1960, 50, № 6-7, 939—942 (итал.).—При действии $CH_2{=}CHCH_2NH_2$ (I) и *н*-$C_3H_7NH_2$ (II) на 1,3-дихлор-4,6-динитробензол (III) получены в зависимости от условий р-ции N-аллил-3-хлор-4,6-динитроанилин (**IV**) и N-пропил-3-хлор-4,6-динитроанилин (**V**) или дизамещенные: N,N'-диаллил-4,6-динитро-*м*-фенилендиамин (**VI**) и N,N'-дипропил-4,6-динитро-*м*-фенилендиамин (**VII**). Действием брома на **IV** и **VI** получены дибромид (**VIII**) и тетрабромид (**IX**) соответственно. 50 *г* *м*-$C_6H_4Cl_2$ выливают в смесь 120 *г* $HNO_3$(*d* 1,54) и 120 *г* конц. $H_2SO_4$, нагревают на водяной бане 2—3 часа, выливают на смесь воды со льдом и получают 78 *г* **III**, т. пл. 101—103° (из сп.). 2,37 *г* **III**, 0,75 *мл* I и 0,82 *г* безводн. $CH_3COONa$ в 30 *мл* спирта кипятят 15 мин. и получают **IV**, т. пл. 89—90° (из сп.). 2,37 *г* **III**, 1,7 *мл* **II** и 30 *мл* спирта кипятят 20 мин. и выделяют **V**, т. пл. 90—92°. 2,37 *г* **III** и 3 *мл* **I** в спирте кипятят 15 мин. и выделяют 2,6 *г* **VI**, т. пл. 143—145°. 0,85 *г* III и 1 *мл* II кипятят 15 мин. в 20 *мл* спирта и получают **VII**, т. пл. 140—143°. К р-ру 1,28 *г* **IV** в 10 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,25 *мл* $Br_2$ в 10 *мл* $CHCl_3$, через 30 мин. упаривают и получают **VIII**, т. пл. 94—96°. Из **VI** аналогично получают **IX**, т. пл. 135—136°. Приведены и обсуждены УФ-спектры синтезированных соединений. В. Беликов

6Ж129. **Действие аммиака и различных органических оснований на ароматические галоиддинитросоединения. VIII. 2,6-дибром-1,4-динитробензол.** Qvist Walter, Grönroos Göran. Über die Einwirkung des Ammoniaks und verschiedener Stickstoffbasen auf aromatische Halogendinitroverbindungen. VIII. 2,6-Dibrom-1,4-dinitro-benzol. «Acta Acad. aboensis. Math.», 1960, 21, № 18, 14S (нем.).—При взаимодействии 2,6-дибром-1,4-динитробензола (**I**) с $NH_3$ (**II**), $CH_3$-$NH_2$ (**III**), $C_2H_5NH_2$ (**IV**), этаноламином (**V**), бензиламином (**VI**), анилином (**VII**), *п*-толуидином (**VIII**), $(CH_3)_2NH$ (**IX**) и пиперидином (**X**) происходит замещение нитрогруппы в положение 1 и образование *п*-нитроанилинов общей ф-лы 2,6-$Br_2$-4-$NO_2C_6H_2NRR'$ [**XIа—и**, где **а** R = R' = H; **б** R = $CH_3$, R' = H; **в** R = $C_2H_5$, R' = H; **г** R = $CH_2CH_2OH$, R' = H; **д** R = $CH_2C_6H_5$, R' = H; **е** R = $C_6H_5$, R' = H; **ж** R = = *п*-$CH_3C_6H_4$, R' = H; **з** R = R' = $CH_3$; **и** RR' = $(CH_2)_5$]. Однако при применении морфолина (**XII**) получен 1,4-динитро-2-бром-6-морфолинобензол (**XIII**). С $NH_2$-$NH_2 \cdot H_2O$ (**XIV**) I дал 3,5-дибромнитробензол (**XV**) и 3,5,3',5'-тетрабромазобензол (**XVI**), а с этилендиамином (**XVII**) дал *п*-нитроанилины (**XIк—л**, где к R = $CH_2CH_2NH_2$, R' = H; **л** R = 2,6-$Br_2$-4-$NO_2C_6H_2NH$-$CH_2CH_2$, R' = H). При действии KOH в $CH_3OH$ или в этаноле из I образовались соответственно 2,6-дибром-4-нитроанизол (**XVIII**) и 2,6-дибром-4-нитрофенетол (**XIX**). Так же синтезирован 3,5,3',5'-тетрабром-4,4'-диэтоксиазоксибензол (**XX**). В смесь 43 *г* **XIа** и 40 *мл* конц. $HNO_3$ при 0—5° пропускали окислы азота, полученные из $HNO_3$ и крахмала, после разбавления равным объемом воды и охлаждения до —10° осадок отделили, растворили в 1,5 *л* ледяной воды и р-р постепенно прибавили при 0° к р-ру 50 *г* $NaNO_2$ в 300 *мл* воды, получили I, выход 37 *г*, т. пл. 132,5—133,5° (из сп.). Указанные XI получены при взаимодействии 1 *г* **I** в спирте с соответствующими аминами [перечислены амин, его кол-во, продолжительность р-ции в час., т-ра р-ции в °С, полученное в-во, выход его в *г*, т. пл. в °С (из сп.)]: **II**, 30 *мл* спирт. р-ра (и пропускание $NH_3$-газа в течение р-ции), 10, кипячение, **XIа**, 0,6, 208—208,5 (из лед. $CH_3COOH$-сп.); **III**, 2 *мл* 25%-ного водн. р-ра, 5, кипячение, **XIб**, 0,64, 118—118,5; **IV**, 2 *мл* 70%-ного водн. р-ра, 6, кипячение, **XIв**, —, 75—76; **V**, 4 *мл*, несколько часов, 20, **XIг**, —, 112—112,5; **VI**, 4 *мл*, 0,5, 20, **XIд**, 0,8, 96,5—97,5; **VII**, 3 *мл*, 40, кипячение, **XIе**, 0,51, 134—135; **VIII**, 2 *г*, 7, кипячение, **XIж**, 0,6, 136—136,5; **IX**, 2 *мл* 33%-ного спирт. р-ра, 48, 20 (и 10 мин., кипячение), **XIз**, 0,63, 102—102,5; **X**, 2 *мл*, 48, 20 (и 15 мин., кипячение), **XIи**, 0,51, 86,5—87; **XII**, 3 *мл* (в 30 *мл* $C_6H_6$), 5, кипячение, **XIII**, 0,74, 195,5—196,5 (из сп.-бзл.); **XVII**, 2 *мл*, 25, 20, **XIк**, 0,8, 113,5—114,5 (из $CH_3OH$); **XVII**, 0,41 *мл*, 50, 20, **XIл**, —, 158,5—159,5 (из сп.-бзл.). Кроме того, **XIл** получен из XIк и I (30 час., 20°). При нагревании 1 *г* **I**, 1 *г* мочевины и 30 *мл* спирта (6 час., 150—155°) также образовался **XIа**. Смесь 1 *г* **I**, 0,4 *мл* **XIV** и 30 *мл* спирта после выдержки (30 час., 20°) подкислена разб. HCl и получен **XV**, т. пл. 105—106° (из сп.). Из тех же в-в, но при нагревании образовался **XVI**, т. пл. 226—230°. Кроме того, **XVI** получен при нагревании

**XV** с **XIV**. Из 1 *г* I и 1 *г* KOH в 30 *мл* $CH_3OH$ (20 час., 20°) получено 0,8 *г* **XVIII**, т. пл. 122,5—123° (из сп.). Аналогично, но в этаноле (1 неделя, 20°) получен **XIX**, т. пл. 59—59,5° (из сп.). В измененных условиях (20 час., 20° и 0.5 часа, кипячение) образовался **XX**, т. пл. 166—167° (из сп.-бзл.). Сообщение VII см. РЖХим, 1960, № 11, 42684. А. Берлин

6Ж130. **Реакции алифатических нитросоединений. XLII. Реакции и спектры абсорбции производных нитростирола. I. Синтез 4-(β-нитровинил)-анилина.** Skulski Lech, Urbański Tadeusz. Reakcje nitrozwiazków alifatycznych XLII. Reakcje i widma absorpcji związków pochodnych ω-nitrostyrenu. I. Otrzymywanie 4-(β-nitrowinylo)-aniliny «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 283—287 (польск.; рез. англ.).—Действием $CH_3NO_2$ (I) на 4-$CH_3CONHC_6H_4CHO$ (II) синтезируют 4-$CH_3CONHC_6H_4CH{=}CHNO_2$ (III), кислотным гидролизом которого получают 4-$NH_2C_6H_4CH{=}CHNO_2$ (**IV**). **IV** диазометодом превращают в 4-$HOC_6H_4CH{=}CHNO_2$ (**V**). К смеси 100 *г* $Na_2S$ в 500 *мл* воды и 110 *г* NaOH в 1500 *мл* воды при ~100° прибавляют 60 *г* S, размешивают 30 мин., вливают туда 200 *г* 4-$NO_2C_6H_4CH_3$ в 1250 *мл* спирта, кипятят 3 часа, перегоняют с паром, остаток охлаждают (~12 час.) льдом, к отделенному и промытому водой 4-$NH_2C_6H_4CHO$ прибавляют 400 *мл* $(CH_3CO)_2O$, осторожно нагревают и кипятят 2 часа, по охлаждении прибавляют 1,2 *л* воды, очищают углем в горячем виде, выделяют 85—92 *г* **II**, т. пл. 154—155°. К 49 *г* **II** и 18,3 *г* **I** в 180 *мл* спирта прибавляют 12,6 *г* NaOH в 30 *мл* воды, через 15 мин. прибавляют ~180 *мл* воды, выливают в 150 *мл* конц. HCl и 225 *мл* воды, получают 50—53 *г* **III**, т. пл. 275—276° (разл.; из разб. $CH_3COOH$). 6,18 *г* **III** в 45 *мл* спирта и 12,9 *мл* конц. HCl кипятят ~1,5 часа, охлаждают льдом (р-р А), прибавляют насыщ. $CH_3COONa$ до слабокислой р-ции, выделяют 3,8 *г* **IV**, т. пл. 157,5—158,5° (из $CH_3COOH$); хлоргидрат, т. пл. ~194° (разл.). Р-р А диазотируют 2,1 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, нагревают при ~100° до окончания выделения $N_2$ (~15 мин.), из горячего фильтрата выделяют **V**, т. пл. 166—168° (из воды). Сообщение XLI см. РЖХим, 1960, № 24, 95264. В. Скородумов

6Ж131. **Простой метод непосредственного окисления ароматических аминов в нитрозосоединения.** Holmes Richard R., Bayer Raymond P. A simple method for the direct oxidation of aromatic amines to nitroso compounds. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 13, 3454—3456 (англ.).—Найден простой метод непосредственного окисления ароматич. аминов в соответствующие нитрозосоединения действием 30%-ной водн. $H_2O_2$, смешанной с лед. $CH_3COOH$, при ~20° (метод А). В некоторых случаях необходимо добавление каталитич. кол-в $H_2SO_4$ и повышение т-ры до 35—45° (метод Б). При увеличении кол-ва $H_2O_2$ и повышении т-ры до 70—80° получаются с хорошими выходами соответствующие нитросоединения. Получены следующие замещ. в ядре нитрозобензолы (приведены заместители в ядре, метод получения, выход в %, т. пл. в °С): 2,6-дихлор (I), А, 91,3, 175,5—176 (из бзл.); 2,4,6-трихлор (II), Б, 73,8, 145—146 (из $CH_3COOH$); 2,4,6-трибром, Б, 80,8 (при окислении к-той Каро выход 25,8%), 122—123 (из $CH_3COOH$); **2,6-дибром**, Б, 26,3, 135—136 (из $CCl_4$); 2,6-дибром-4-хлор, Б, 42, 110—111 (из $CCl_4$); 2,6-дихлор-4-бром, Б, 72,7, 144—145 (из $CCl_4 + CH_3OH$); 2,6-дихлор-4-метил (III), Б, 22,6, 163—164,5 (из $CCl_4$); 2,3,6-трихлор-4-метил (IV), Б, 21,4, 189—190 (из $CCl_4$); 2,6-дибром-4-метил, А, 28,7, 136,5—138 (из $CCl_4$); 2,6-дибром-4-карбэтокси, Б, 37,8, 133—134 (из $CCl_4$-сп.); 2,6-дихлор-4-карбэтокси, Б, 38,7, 154—155 (из $CCl_4$). Метод А. Растворяют 0,1 моля 2,6-дихлоранилина в смеси 0,7 моля $H_2O_2$ и 400 *мл* $CH_3COOH$, оставляют на 2 дня при 20° и отфильтровывают I. Метод Б. Добавляют 0,102 моля 2,4,6-трихлоранилина к смеси 0,44 моля $H_2O_2$, 200 *мл* $CH_3COOH$ и 3 *мл* конц. $H_2SO_4$, нагревают 10 час. при 35—40°, разбавляют равным объемом воды и отфильтровывают II. 0,025 моля 3,5-дихлор-4-аминобензонитрила, 30 *мл* $H_2O_2$, 100 *мл* $CH_3COOH$ и 2 *мл* конц. $H_2SO_4$ нагревают всего 8,5 часа при 70—80°, причем через 3,25 часа добавляют еще 15 *мл* $H_2O_2$ и 50 *мл* $CH_3COOH$, выделившийся осадок затем растворяется и р-р становится светло-желтым. Добавляют 200 *мл* воды и получают 3,5-дихлор-4-нитробензонитрил (V), выход 83%, т. пл. 166—167° (из $CH_3OH$). 0,29 моля *n*-аминобензонитрила, 950 *мл* воды, 350 *мл* 48%-ной водн. HBr и 60 *мл* $H_2O_2$ перемешивают 30 мин. при 25° и получают 3,5-дибром-4-аминобензонитрил (**VI**), выход 62,5%, т. пл. 126—127° (из сп.). 0,025 моля **VI**, 30 *мл* $H_2O_2$, 100 *мл* $CH_3COOH$ и 2 *мл* конц. $H_2SO_4$ нагревают 2 часа при 70—80° до изменения цвета р-ра из темно-зеленого в светло-оранжевый, добавляют 200 *мл* воды и получают 3,5-дибром-4-нитробензонитрил (**VII**), выход 67,9%, т. пл. 175—176,5° (из $CH_3OH$). 2,6-дибром-4-циаathнитрозобензол (**VIII**) получен посредством окисления к-той Каро. К 20 *мл* конц. $H_2SO_4$ добавляют 0,09 моля $K_2S_2O_8$, перемешивают 1 час и выливают в смесь 150 *г* льда с 50 *мл* воды. Полученный р-р к-ты Каро добавляют к смеси 0,026 моля **VI**, 16 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 5 *мл* воды, перемешивают 1 час при 70—80°, затем оставляют на 2 дня при 20° и получают **VIII**, выход 53,1%, т. пл. 190—191° (из $CH_3COOH$). Аналогично получен 2,6-дихлор-4-цианнитрозобензол, выход 76,6%, т. пл. 220—221° (из $CH_3COOH$). Хлорированием *n*-$CH_3CONHC_6H_4CH_3$ с последующим омылением получается трудноразделимая смесь 2,6-дихлор-4-метил- (**IX**) и 2,3,6-трихлор-4-метиланилина (**X**). Строение **IX** и **X**, а вместе с тем и полученных из них **III** и соответственно **IV** подтверждено тем, что **III** и **IV** сильно димеризованы в разб. бензольных р-рах, это не наблюдается обычно у монозамещ. нитрозобензолов. Р-р 2 молей *n*-$H_2NC_6H_4CH_3$ в 800 *мл* $CH_3COOH$ кипятят 2 часа, добавляют 0,01 моля безводн. $FeCl_3$ и пропускают $Cl_2$ 3 часа при 50—60°, перемешивают еще 0,5 часа и добавляют 1,5 *л* воды. Отфильтровывают выделившийся осадок (А), промывают его водой, вносят в 1,4 *л* разб. HCl (4 : 3) и кипятят 45 час., осадок отфильтровывают, вносят его в р-р 100 *г* NaOH в 200 *мл* воды и перегоняют с паром. Из дистиллята получают неочищ. **X**, выход 4,75%, т. пл. 52—60° (из сп.). Маточный р-р от осадка А разбавляют 1 *л* воды, отфильтровывают осадок (Б), который соединяют с осадком, выделяющимся при осторожной нейтр-ции маточного р-ра от осадка Б твердым NaOH, и получают **IX**, выход 3,6%, т. пл. 58—59° (из сп.). Р-р 0,29 моля *n*-$H_2NC_6H_4COOC_2H_5$ в смеси 700 *мл* воды, 800 *мл* конц. HCl и 120 *мл* $H_2O_2$ перемешивают 2 часа при 25° и отфильтровывают этиловый эфир 3,5-дихлор-4-аминобензойной к-ты [выход 62,6%, т. пл. 60—64° (из сп.)], который полностью очистить не удалось; для идентификации превращен кипячением с 10%-ной водн. NaOH (2 часа) в свободную к-ту, выход 56,4%, т. пл. 280° (разл.; из сп.). Приведены частоты в ИК-спектрах **V** и **VII**. Все в-ва после кристаллизации возгонялись в вакууме. Т-ры плавления исправлены. А. Б.

6Ж132. **Поиски веществ аналгетического действия. Сообщение I. Синтез некоторых α,α-диметилзамещенных β-фенилэтиламина.** Ferrari G. Ricerche su sostanze ad azione analettica. Nota I. Sulla sintesi di alcune β-feniletilamine α,α-dimetilsostituite. «Farmaco. Ed. scient.», 1960, 15, № 5, 337—342 (итал.; рез. англ.).—Из 4-(I) и 2-$ClC_6H_4CH_2C(CH_3)_2OH$ (II) (полученных Mg-органич. синтезом) при помощи р-ции Риттера получают 4-(III) и 2-$ClC_6H_4CH_2C(CH_3)_2NHCHO$ (**IV**), которые омыляются до 4-(**V**) и 2-$ClC_6H_4CH_2C(CH_3)_2NH_2$ (**VI**). Восстановлением $LiAlH_4$ **III** и **IV** превращаются в 4-(**VII**) и 2-$ClC_6H_4CH_2C(CH_3)_2NHCH_3$ (**VIII**). 165 *г* 4-$ClC_6H_4CH_2Cl$ в 500 *мл* эфира прибавляют к 24,3 *г* Mg-стружек в 100 *мл* эфира, кипятят 3 часа, при ох-

лаждении прибавляют 60 *г* безводн. ацетона, кипятят еще 3 часа, разлагают льдом и разб. HCl, из эфирного слоя выделяют ~75% **I**, т. кип. 115—116°/3 *мм*, 127°/ /12 *мм*. Аналогично получают **II**, т. кип. 110°/3 *мм*. К 22 *г* NaCN (осторожно!) при < 20° прибавляют 50 *мл* лед. $CH_3COOH$, затем за 30 мин. при < 20° прибавляют 100 *мл* моногидрата $H_2SO_4$ в 50 *мл* лед. $CH_3COOH$, размешивают 1 час, за 20 мин. прибавляют 74 *г* **I**, (разогревание до 50°), нагревают 1,5 часа при 70°, размешивают при ~20° 3 часа, разбавляют водой, осторожно подщелачивают твердым $Na_2CO_3$, эфиром извлекают 64% **III**, т. кип. 164—165°/3 *мм*. Аналогично получают **IV**, т. кип. 155—160°/2 *мм*, т. пл. 65°. 50 *г* **III** и 60 *мл* конц. HCl в 300 *мл* спирта нагревают 5 час. при 85°, выпаривают досуха, остаток растворяют в воде, подщелачивают разб. NaOH, эфиром извлекают 90% **V**, т. пл. 100—102°/2 *мм*; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 233°; N-ацетильное производное [5 *г* **V**, 13 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 50 *мл* $C_5H_5N$ оставляют на 48 час., выливают в 400 *мл* воды], т. пл. 122°; N-пропионильное производное, т. пл. 100°; N-бутирильное производное, т. пл. 84°. Аналогично получают **VI**, т. кип. 88—89°/ /2 *мм*; ХГ, т. пл. 183°. 55 *г* **III** в 350 *мл* абс. эфира по каплям прибавляют к 12 *г* $LiAlH_4$ в 120 *мл* эфира, кипятят 4 часа, разлагают 60 *мл* воды, эфирный слой извлекают 5%-ной $H_2SO_4$, водн. слой подщелачивают $NH_4OH$ и эфиром извлекают 74% **VII**, т. кип. 112—115°/3 *мм*; ХГ, т. пл. 192—193° (из сп.-эф.); сульфат, т. пл. 231° (из ацетона-сп.). Аналогично получают **VIII**, т. кип. 94—95°/1 *мм*; ХГ, т. пл. 150°; сульфат, т. пл. 199°. В. Скородумов

**6Ж133. О красных анилах. Сообщение 3. Получение α-(*п*-диметиламинофенилимино)-β-кето-δ-(2,3,4,4′-тетраметокси-5-бромдифенилил-6)-валеронитрила.** Michalský J., Smrž M. Über die roten Anile. 3. Mitt. Darstellung von α-(*p*-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-[2,3,4,4′-tetramethoxy-5-bromdiphenylyl -(6)]- valeriansäurenitril. «Monatsh. Chem.», 1960, **91**, № 2, 307—312 (нем.).—Синтезирован α-(*п*-диметиламинофенилимино)-β-кето-δ-(2,3,4,4′-тетраметокси -5- бромдифенилил-6)-валеронитрил (**I**), для чего 3,4,5-триметоксибензойная к-та (**II**) бромирована р-ром $Br_2$ в $CH_3COOH$ (2 часа, ~20°) в 2-бром-**II**, т. пл. 151—152° (из $CH_3OH$), конденсированную с *п*-$JC_6H_4OCH_3$ в 2,3,4,4′ - тетраметоксидифенилилкарбеновую - 6 к-ту (**III**); метиловый эфир **III** восстановлен $LiAlH_4$ в эфире в 3,4,5-триметокси-2-(*п*-метоксифенил)-бензиловый спирт (**IV**), выход 93%; 3,5-динитробензоат, т. пл. 150—150,5°. Из **IV** действием $SOCl_2$ в $C_6H_6$ (12 час., ~20°) получен 3,4,5-триметокси-2-(*п*-метоксифенил)-бензилхлорид (**V**), выход 83%, превращенный конденсацией с малоновым эфиром (**VI**) и последующим гидролизом и бромированием в β-(2,3,4,4′-тетраметокси-5-бромдифенилил-6)-пропионовую к-ту (**VII**); из хлоргидрата **VII** синтезирован по Арндту — Эйстерту 1-хлор -4-(2,3,4,4′-тетраметокси -5- бромдифенилил-6)-бутанон-2 (**VIII**), пиридиниевая соль которого действием *п*-$ONC_6H_4N(CH_3)_2$ и NaCN превращена в **I**, кислотным расщеплением которого получен α,β-дикето-δ-(2,3,4,4′-тетраметокси -5- бромдифенилил -6)-валеронитрил, конденсированный с *о*-фенилендиамином в 2-[β-(2,3,4,4′-тетраметокси-5-бромдифенилил -6)- этил]-3-цианохиноксалин (**IX**). Смесь 10 *г* метилового эфира 2-бром-**II**, 35 *г* *п*-$JC_6H_4OCH_3$ и 25 *г* порошка Cu нагревают 15 мин. при 250—260°, затем 20 мин. при 270°, плав извлекают $C_6H_6$, отгоняют р-ритель, остаток смешивают с 10 *г* NaOH в 200 *мл* $CH_3OH$, кипятят 3 часа, переносят в 200 *мл* воды, фильтруют, от р-ра отгоняют $CH_3OH$, остаток извлекают эфиром, подкисляют $H_2SO_4$, продукт отделяют и извлекают из него горячим $C_6H_6$ **III**, выход 37,5%, т. пл. 163—164° (из сп.); вторичная, т. пл. 173—174°; метиловый эфир, т. пл. 82—83° (из $CH_3OH$). Из нерастворимого в $C_6H_6$ в-ва получают 4,5,6,4′,5′,6′-гексаметоксидифеновую к-ту, т. пл. 250—251° (из сп.). К взвеси $C_6H_5ONa$ (из 0,5 *г* Na) в 25 *мл* $C_6H_6$ приливают 3,2 *мл* **VI**, кипятят 1 час, добавляют 5 *г* **V** в 50 *мл* $C_6H_6$, кипятят 20 час., фильтруют, отгоняют в вакууме $C_6H_6$, остаток гидролизуют 3 часа спирт. NaOH, отгоняют спирт, подкисляют $H_2SO_4$, продукт извлекают эфиром, нагревают 2 часа при 170—180°/ /10 *мм*, растворяют в 10 *мл* $CH_3COOH$, бромируют смесью 2,5 *г* $Br_2$ с 10 *мл* $CH_3COOH$, выдерживают 2 часа при 0—5°, разбавляют водой и извлекают эфиром **VII**, выход 56%, т. пл. 169—171° (из сп.). 200 *мг* **VII** и 0,25 *мл* $SOCl_2$ в 5 *мл* $C_6H_6$ нагревают 3 часа при 70°, продукт выделяют, как обычно, растворяют в 5 *мл* эфира, р-р приливают по каплям при —25° к эфирному р-ру $CH_2N_2$ (из 1 *г* нитрозометилмочевины), выдерживают 12 час. при 0°, фильтруют, в р-р пропускают сухой HCl и выделяют **VIII**, выход 88%, т. пл. 105—106° (из $CH_3OH$). К пиридиниевой соли **VIII** (из 150 *мг* **VIII**) приливают нагретую до 40° смесь 50 *мг* *п*-$ONC_6H_4N(CH_3)_2$ в 1 *мл* спирта и 35 *мг* NaCN в 0,5 *мл* воды и отделяют **I**, выход 84%, т. пл. 148,5—149,5° (из бзл.-сп.). 20 *мг* **I** и 1 *экв* *о*-фенилендиамина в 2 *мл* $CH_3COOH$ нагревают 10 мин. при 100° и по охлаждении получают **IX**, т. пл. 213—215° (из сп.). Сообщение 2 см. РЖХим, 1960, № 15, 61382. М. Карапетян

**6Ж134. Соединения с возможной противотуберкулезной активностью. Часть VIII. Получение дифениламин-4-арил- или -алкиламидинов.** Misra Vinay S., Husain Imtiaz. Possible antituberculous compounds. Part VIII. Preparation of diphenylamine-4-aryl-or-alkyl-amidines. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, **37**, № 6, 367—368 (англ.).—При поисках возможных противотуберкулезных средств синтезирован ряд 4-$C_6H_5NHC_6H_4$-NHC (R) = NH (**I**) по схеме: 4-$C_6H_5NHC_6H_4NH_2$ (**II**) → → 4-$C_6H_5NHC_6H_4NH_2 \cdot C_6H_5SO_3H$ (**III**) → 4-$C_6H_5NHC_6H_4$-$NHC_6H_4NHC(R){=}NH \cdot C_6H_5SO_3H$ (**IV**) → **I**. К 5,2 *г* **II** в 20 *мл* эфира по каплям прибавляют 6 *г* $C_6H_5SO_3H$ в $CH_3OH$, отделяется 93% **III**, т. пл. 204—205° (из воды). Известным методом (РЖХим, 1960, № 8, 30784) **III** превращают в **IV** и **I** (приводятся R, выход **IV** в %, т. пл. в °C, выход **I** в %, т. пл. в °C): $C_6H_5$, 92, 163 (из эф.), 87, 85; 2-$CH_3C_6H_4$, 90, 245 (из ацетона), 75, 110; 3-$CH_3C_6H_4$, 90, 145 (из сп.), 83, 132—233; 4-$CH_3$-$C_6H_4$, 50, 190 (из ацетона), 68, 102; α-нафтил, 30, 115 (разл.; из сп.), 61, 170; β-нафтил, 76, 176—177 (из эф.), 66, 137—138; $C_3H_7$, 85, 183 (из ацетона), 5, 140; $C_4H_9$, 86, 146—147 (из эф.), 7, 161—162; $C_5H_{11}$, 77, 167 (из эф.), 6, 90; *изо*-$C_5H_{11}$, 16, 210 (из ацетона), 46, 157—158. Часть VII см. РЖХим, 1960, № 19, 77338. В. Скородумов

**6Ж135. Конденсация эпихлоргидрина с ароматическими аминами.** Merchant J. R., Choughuley A. S. U., Vaghani Kum D. D. Condensation of epichlorohydrin with aromatic amines. «Current Sci.», 1960, **29**, № 4, 142—144 (англ.).—Эквимолярные кол-ва ароматич. амина и эпихлоргидрина в спирт. среде в присутствии 1—2 капель HCl (к-ты) выдерживают 4 дня при 20°. Продукт р-ции общей ф-лы $ArNHCH_2CH(OH)$-$CH_2Cl$ (**I**) осаждают в виде пикрата из $C_6H_6$. Из пикрата основание освобождают действием LiOH. Кипячением эфирного р-ра основания над порошком KOH получают эпоксисоединения $ArNHCH_2\overline{CHCH_2O}$ (**II**). Со спирт. р-ром $NH_3$ (48 час.) из **I** и **II** получают $ArNHCH_2CH(OH)CH_2NH_2$ (**III**) и $[ArNHCH_2CH(OH)$-$CH_2]_2NH$ (**IV**). После удаления спирта и $NH_3$ из реакционной смеси **III** кристаллизуется, а **IV** экстрагируют эфиром и выделяют в виде оксалата. В смеси не обнаружено третичных аминов; не выделены чистые продукты р-ции эпихлоргидрина с *п*-анизидином и α-нафтиламином. При повышенной т-ре из α-нафтиламина и эпихлоргидрина получен 3-окси-1,2,3,4-тетрагидро-7,8-бензхинолин. Приведены Ar, т. пл. в °C пикрата **I**, пикрата **II**, т. пл. в °C **III**, оксалата **III**, т. пл. **IV** в °C: $C_6H_5$, 174, 190—192, —, 159, 136—137; *п*-$ClC_6H_4$,

134—135, 181—182, 90, 214, 168—169; n-$CH_3C_6H_4$, 145—146, —, —, 193, 178—179; β-$C_{10}H_7$, —, —, 120, 208—210, 165.

И. Зайцев

6Ж136. **Алкилирование α-диметиламинофенилацетонитрила галоидными алкилами в присутствии амида калия. Реакции продуктов с гриньяровскими реактивами.** Taylor Harold M., Hauser Charles R. Alkylations of α-dimethylaminophenylacetonitrile with alkyl halides by potassium amide. Reactions of products with Grignard reagents. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 8, 1960—1965 (англ.).—$C_6H_5CH(CN)N(CH_3)_2$ (I) в присутствии $KHN_2$ в жидком $NH_3$ (II) алкилируется галоидными алкилами (ГА) до $C_6H_5C(R)(CN)N(CH_3)_2$ (III). Кислотный гидролиз переводит III в $C_6H_5COR$ (IV). Действием R'MgX (V) на III синтезируются $C_6H_5C(R)(R')N(CH_3)_2$ (VI). Однако некоторые III реагируют с V с заменой CN-группы на атом H и образованием $C_6H_5CH(R)N(CH_3)_2$ (VII) и олефина. Аналогично из $C_6H_5CH(CN)NC_5H_{10}$ (VIII) после действия ГА в II в присутствии $KNH_2$ и соответствующим V получают $C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)NC_5H_{10}$ (IX). При взаимодействии V с III обнаружено следующее течение р-ций (приводятся природа R в III, природа R в V, тип р-ции): первичный, первичный, замещение; вторичный, первичный, главным образом замещение и в небольшой степени восстановление; первичный, вторичный или третичный, восстановление; вторичный, вторичный, восстановление. Строение некоторых VI и VII подтверждено встречным синтезом. VI (R = $CH_3$, R' = $CH_2C_6H_5$) (VIa) дает йодметилат (ЙМ), который при действии $KNH_2$ в II превращается в 2-$(CH_3)_2N$-$CH_2C_6H_4CH(CH_3)CH_2C_6H_5$ (X) и $C_6H_5CH{=}C(CH_3)C_6H_5$ (XI). При кипячении с к-той VI [R = $CH(CH_3)_2$, R' = $C_2H_5$] претерпевает дезаминирование с образованием $C_2H_5C(C_6H_5){=}C(CH_3)_2$ и $(CH_3)_2CHC(C_6H_5){=}CHCH_3$. 0,2 моля I [т. кип. 88—90°/1,8—2,1 *мм*, полученного с выходом 88% по ранее описанному методу (РЖХим, 1961, 2Ж129) с изменением: взят 25%-ный водн. $(CH_3)_2NH$ вместо безводн.] прибавляют к 0,2 моля $NaNH_2$ в 500 *мл* II, через 5 мин. прибавляют 0,2 моля $C_2H_5Br$, через 2 часа II заменяют эфиром, выделяют 86% III (R = $C_2H_5$) (IIIa), т. кип. 89,5—89,8°/1,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5106. Аналогично получают III (приводятся R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$): $CH_3$, 70, 98—100/6,3, 1,5112; $CH(CH_3)_2$, 88, 99,5—100/1,7, 1,5133; $C_4H_9$, 89, 108—108,5/1,5, 1,5044. 34 *г* IIIa, 50 *мл* конц. HCl и 200 *мл* воды кипятят 16 час. (выделение HCN!), эфиром извлекают 20,4 *г* $C_6H_5COC_2H_5$, т. кип. 76—80°/3,8—4,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5255; семикарбазон, т. пл. 171—173°. Аналогично гидролизуют и другие III; выход соответствующих IV 74—83%. 0,2 моля I алкилируют по методу, описанному выше; после удаления эфира по каплям прибавляют к V, полученному из 0,3 моля ГА и 0,35 моля Mg в 500 *мл* эфира (бурная р-ция), через 3 часа р-р выливают в HCl со льдом, твердый остаток разлагают большим кол-вом к-ты и кислые р-ры объединяют, через ~12 час. водн. р-р извлекают эфиром, из объединенных эфирных р-ров выделяют побочно образовавшийся IV; кислый водн. р-р нейтрализуют $NH_4OH$, эфиром извлекают непрореагировавший III и полученный VI [приводятся R, R' для VI, выход VI в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, т. пл. пикрата (ПК) в °C, побочные в-ва]: $CH_3$, $CH_3$ (VIб), 21, 79—84/8,7, 1,5063, 209—210, IV (R = $CH_3$) (IVa); $C_2H_5$, $C_2H_5$ (VIв), 77, 91—94/3,2—3,7, 1,5152, 149,5—151,5, —; VIa, 81, 106/0,3, 1,5600, 159,5—160,5, —; $CH_2C_6H_5$, $CH_3$, малый, —, 1,5600, 159,5—160,5, IV (R = $CH_2C_6H_5$); $C_4H_9$, $CH_3$ (IVг), 78, 83—89/1,1—1,4, 1,5043, 152—153, —; $CH_3$, $C_4H_9$, 0, —, —, —, 20—22% III (R = $CH_3$) и 46—60% IVa; $C_4H_9$, $C_2H_5$, 85, 96—98,7/1,4—1,5, 1,5083, 103,5—105, 5% IV (R = $C_4H_9$); $C_2H_5$, $C_4H_9$, 62, 92—97/1,3—1,5, 1,5083, 103,5—105, 21% IV (R = $C_2H_5$); $CH(CH_3)_2$, $C_2H_5$ (VIд), 58—69, 94—95/1,9—2,1, 1,5182, 162—162,5, IV (R = *изо*-$C_3H_7$) (IVб); $CH(CH_3)_2$, $C_4H_9$, 61 (и 7% продукта восстановления), 111—113,5/2,2, 1,5104, 154—156, IVб. Аналогично из VIII получают IX, т. кип. 106—109°/1,55—1,7 *мм*, 104—108°/1,4—1,55, $n^{25}D$ 1,5254—1,5261; ПК, т. пл. 181—182°. Приводятся R из III, R' из V, выход IX в %, побочные в-ва: $C_2H_5$, $CH_3$, 78, —; $CH_3$, $C_2H_5$, 42, 31% IVa. VIб синтезируют также по ранее описанному методу (РЖХим, 1954, № 20, 44607) по схеме: $(CH_3)_2C(OH)CN \rightarrow (CH_3)_2CN(CH_3)_2CN + C_6H_5MgBr \rightarrow$ $\rightarrow$VIб. 0,05 моля VIa и 14 *г* $CH_3J$ прибавляют к 50 *мл* $CH_3CN$, через 4 часа твердую массу разбивают и добавляют в 300 *мл* эфира; высушенный ЙМ VIa прибавляют к 0,13 моля $KNH_2$ в 300 *мл* II, размешивают 3 часа, темную окраску р-ра удаляют влажным эфиром, удаляют $NH_3$, эфирный р-р размешивают с 100 *мл* 2 н. HCl, из органич. слоя выделяют (—78°) 45% XI, т. пл. 78—79°; водн. кислый р-р нейтрализуют $NH_4OH$, эфиром извлекают 3,1 *г* X, т. кип. 136—139°/0,45—0,5 *мм*; ПК, т. пл. 135—138° (из сп.). При попытках получения ЙМ VIв, г выделяется только $(CH_3)_3N \cdot HJ$. Алкилирование I действием V (R' = *изо*-$C_3H_7$, X = Br) (Va) проводят, как описано выше, реакционную массу кипятят с HCl 16 час., совсем не выделяется VI и очень мало VII; из нейтр. части выделяют 16,5 *г* в-ва, в котором ИК-спектр показывает наличие C=C-связи, находящейся в сопряжении с $C_6H_5$-группой, и отсутствие CO- или HO-группы. 25 *г* $C_6H_5CH(C_4H_9)Cl$ [полученного из $C_6H_5$ $CH(C_4H_9)OH$ с выходом 87% по ранее описанному методу (Protiva M. и др. Chem. Listy, 1952, 46, 346)] в 150 *мл* абс. $CH_3OH$ насыщают безводн. $(CH_3)_2NH$, оставляют на 16 час. (защита от влаги), кипятят 1 час, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в разб. HCl, извлекают эфиром, кислый р-р подщелачивают твердым NaOH, эфиром извлекают 63% VII (R = $C_4H_9$), т. кип. 98—100°/3,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4964. 0.05 моля $C_6H_5CH(OC_4H_9)N(CH_3)_2$ обрабатывают V (R' = $C_2H_5$, X = Br) по описанной методике (РЖХим, 1956, № 9, 25631), выделяют 73% VII (R = $C_2H_5$), т. кип. 81—82°/9,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5007; ПК, т. пл. 166,5—167,5°. Аналогично получают VII [R = $CH(CH_3)_2$], выход 65%, т. кип. 61—62°/1,8 *мм*, 77—78°/4,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4998; ПК, т. пл. 156—157°. I алкилируют *изо*-$C_3H_7Br$, как описано ранее, неочищ. продукт прибавляют к р-ру Va, обрабатывают обычным способом, в темноте прибавляют по каплям $Br_2$ в $CCl_4$, перегонкой выделяют $CH_2BrCH_2Br$, т. кип. 75—77°. Аналогично из I, $C_2H_5Br$ и V (R' = $C_6H_{11}$, X = Br) после бромирования фракции с т. кип. 85—105° получают 9,6% $C_2H_5CHBrCHBrC_2H_5$, т. кип. 104—108°/25 *мм*.

В. Скородумов

6Ж137. **Разложение четвертичных солей. V. Стереоспецифичность в ряду метадона.** Easton Nelson R., Nelson Samuel J., Fish Velmer B. Decomposition of quaternary salts. V. Stereospecificity in the methadon series. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 847—849 (англ.).—При пиролитич. разложении оптически активных форм йодметилата (ЙМ) метадона (I) образуются оптически активные формы 3,3-дифенил-2-этилиден-5-метилтетрагидрофурана (II). Рацемизация, если при этом и идет, то в очень малой степени. Разложение $C_6H_5COC(C_6H_5)_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3X^-$ (III X = J) (IIIa) идет нормально с образованием $CH_3J$ и $C_6H_5COC(C_6H_5)_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (IV); однако при III (X = OH) неожиданно получаются $C_6H_5COOCH_3$ (V) и $(C_6H_5)_2CHCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (VI). Попытки получения ненасыщ. кетона типа $CH_2{=}CHC(C_6H_5)_2COR$ к успеху не привели. Пиролиз *d*- и *l*-форм I (т. пл. 170—171°) проводят по ранее известному способу (РЖХим, 1954, № 9, 25234); из 15 *г* *d*-I получают 3,3 *г* *l*-II, т. кип. 130—134°/2 *мм*, $[\alpha]^{25}D$ −246° (*c* 0,1026; сп.); из 15 *г* *l*-I получают 4,6 *г* *d*-II, т. кип. 129—133°/2 *мм*, $[\alpha]^{25}D$ +246° (*c* 0,1014; сп.). Равные кол-ва *d*-II и *l*-II смешивают в спирте, выделяют рацемат, т. пл. 78—80°. При длительном стоянии в холодильнике обе оптич. формы II кристаллизуются, т. пл. 55—56° (из $CH_3OH$). Из IV обычным путем получают IIIa, т. пл. 270—271° (разл.;

из воды). 10 *г* **IIIa** подвергают пиролизу открытым пламенем при 3 *мм* остаточного давления, перегоняющееся масло растворяют в эфире, извлекают разб. HCl, кислый р-р нейтрализуют, эфиром извлекают **IV**, идентифицируют в виде **IV**·HBr. 4 *г* **IIIa** и 3 *г* $Ag_2O$ в теплом разб. спирте сильно размешивают до отсутствия J-иона, осадок промывают водой и спиртом, фильтраты упаривают в вакууме, остаток пиролизуют при 20 *мм*, маслянистый продукт растворяют в эфире, промывают разб. HCl, из эфирного р-ра выделяют **V**, т. кип. 50—55°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5190. Кислый р-р нейтрализуют, эфиром извлекают 0,7 *г* **VI**; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 165—167° [из сп.-этилацетата-(*изо*-$C_3H_7)_2O$]. Восстановлением $CNC(C_6H_5)_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ Na в *изо*-$C_3H_7OH$ получают **VI**; ХГ, т. пл. 167—169°; ЙМ, т. пл. 190—192°. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, № 13, 39544.

В. Скородумов

**6Ж138. Последовательные ортоперегруппировки 2- и 4-замещенных ионов бензилтриметиламмония.** Beard William Q., Jr, Hauser Charles R. Consecutive ortho substitution rearrangements starting with 2- and 4-substituted benzyltrimethylammonium ions. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 3, 334—343 (англ.).— Четвертичные аммониевые ионы (ЧА) (из бензилдиметиламинов) в присутствии $NaNH_2$ (**I**) в жидком $NH_3$ (**II**) последовательно перегруппировываются по схемам: *А*. 2-$RC_6H_4CH_2N(CH_3)_2$ (**III**) → 2-$RC_6H_4CH_2N^+(CH_3)_3$ → 3-R-2-$CH_3C_6H_3CH_2N(CH_3)_2$ (**IV**) → 3-R-2-$CH_3C_6H_3CH_2N^+(CH_3)_3$ → 4-R-2,3-$(CH_3)_2C_6H_2CH_2N(CH_3)_2$ (**V**) [для **III**—**Va** R = $CH_3$, **б** R = $C_2H_5$, **в** R = $CH_3O$, **г** R = Cl; выходы **IVa**—**г** 60—70, 90, 84 и 18% соответственно, в присутствии $KNH_2$ (**VI**) выход **IVг** 37%; выходы **Va**—**г** 43, 46, 59 и 2 соответственно]; *Б*. 4-$RC_6H_4CH_2N(CH_3)_2$ (**VII**) → 4-$RC_6H_4CH_2N^+(CH_3)_3$ → 2-$CH_3$-5-$RC_6H_3CH_2N(CH_3)_2$ (**VIII**) → 2-$CH_3$-5-$RC_6H_3CH_2N^+(CH_3)_3$ → 2,3-$(CH_3)_2$-6-$RC_6H_2CH_2N(CH_3)_2$ (**IX**) [для **VII**—**IX** **a** R = $CH_3$, **б** R = $(CH_3)_2CH$, **в** R = $CH_3O$, **г** R = Cl, выходы **VIIIa**—**г** 53—63, 92, 93 и 54—60% соответственно; в случае бромметилата (БМ) **VII** (R = CN) (**VIIд**) перегруппировка не происходит; выходы **IXa**—**г** 84, 68, 78 и 8% соответственно]. Иногда перегруппировки сопровождаются образованием димерных и тримерных продуктов. Строение **IVв**, **г** доказывают окислением: **IV** → 2-$CH_3$-3-$RC_6H_3COOH$ (**Xa, б**, где **a** R = $CH_3O$, **б** R = Cl) → 2,3-$(HOOC)_2C_6H_3R$ (**XIa, б**, где **a** R = $CH_3O$, **б** R = Cl) и превращением **XIa**, **б** в их ангидриды (**XIIa, б**). **Vв**, **г** окисляются в соответствующие 2,3-$(CH_3)_2$-4-$RC_6H_2COOH$ (**XIIIa, б**). Аналогично доказывается строение **VIIIa** [окислением в 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3COOH$ (**XIV**) или в 1,2,4-$C_6H_3(COOH)_3$ (**XV**) и переводом ее в ангидрид (**XVI**)], **VIIIв** [окислением в 2-$CH_3$-5-$CH_3OC_6H_3COOH$ (**XVII**) и далее в 4-$CH_3OC_6H_3(COOH)_2$ (**XVIII**) и превращением **XVIII** в ее ангидрид (**XIX**)], **IXв** [окислением до 2,3-$(CH_3)_2$-6-$CH_3OC_6H_2COOH$ (**XX**)], **VIIIг** [окислением в 2-$CH_3$-5-$ClC_6H_3COOH$ (**XXI**) и далее до 4-$ClC_6H_3(COOH)_2$ (**XXII**) и превращением **XXII** в ее ангидрид (**XXIII**)], а также **IXг** [окислением в 2,3-$(CH_3)_2$-6-$ClC_6H_2COOH$ (**XXIV**)]. **VIIIб** синтезирован действием реактива Гриньяра [из 3-Br-4-$CH_3C_6H_3CH(CH_3)_2$ (**XXV**)] на $C_2H_5CH(CH_3)OCH_2N(CH_3)_2$ (**XXVI**). Йодметилаты (ЙМ) **IXa**, **б** при восстановлении по методу Эмде превращаются в 2,3,4-$(CH_3)_3C_6H_2R$ (**XXVIIa**, **б** соответственно). 0,5 моля 2-$CH_3OC_6H_4COOH$ в 1 *л* абс. эфира восстанавливают 25 *г* $LiAlH_4$ аналогично методу, предложенному для восстановления 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3COOH$ (Adams R., Harfienst M., Leowe S., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1624), получают 2-$CH_3OC_6H_4CH_2OH$ (**XXVIII**), выход 86%, т. кип. 125—127°/13 *мм*. К 0,43 моля **XXVIII** прибавляют 0,215 моля $PBr_3$ в 750 *мл* эфира, оставляют на ~12 час., разлагают льдом, из органич. слоя выделяют 85% 2-$CH_3OC_6H_4CH_2Br$ (**XXIX**), т. кип. 114,5—116°/10 *мм* (самопроизвольно полимеризуется за несколько часов). К 0,36 моля **XXIX** в 350 *мл* $CH_3CN$ (**XXX**) при ~0° прибавляют 0,5 моля жидкого $N(CH_3)_3$ (**XXXI**), через 1 час прибавлением 1,5 *л* эфира выделяют БМ **IIIв**, выход 94%, т. пл. 188,5—189,5°; пикрат (ПК), т. пл. 152,5—153° (из сп.). Аналогично синтезируют хлорметилат (ХМ) **IIIг** [из 1 моля 2-$ClC_6H_4CH_2Cl$ и 2 молей **XXXI**, выход 96%, т. пл. 208—209°; ПК, т. пл. 166,5—167,5 (из сп.)], БМ **VIIa** [из 0,3 моля 4-$CH_3C_6H_4CH_2Cl$ (т. кип. 105—106°/20 *мм*), выход 99%, т. пл. 196—197°], БМ **VIIб** [из 0,33 моля 4-$(CH_3)_2CHC_6H_4CH_2Br$ (**XXXII**) и 0,67 моля **XXXI**, выход 90%, т. пл. 139—140°; **XXXII** получают из 0,4 моля 4-$(CH_3)_2CHC_6H_4CH_2OH$ и 0,2 моля $PBr_3$ (1 час), выход 84%, т. кип. 118—120°/14 *мм*], БМ **VIIв** [из 0,44 моля 4-$CH_3OC_6H_4CH_2Br$ (**XXXIII**) с избытком **XXXI** в **XXX**, выход 96%, т. пл. 148,5—149°; **XXXIII** синтезируют из 0,5 моля 4-$CH_3OC_6H_4CH_2OH$ и 0,25 моля $PBr_3$ (1 час), выход 87%, т. кип. 124—126°/12 *мм*]. К 0,16 моля **IVв** в 150 *мл* **XXX** при охлаждении прибавляют 0,3 моля $CH_3J$, через 1 час прибавлением 500 *мл* абс. эфира выделяют 97% ЙМ **IVв**, т. пл. 227° (разл.). Аналогично получают ЙМ (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C): **IVг**, 99, 238—238,5 (из ацетона-сп.); **VIIIa**, 99, 250 (из **XXX**); **IXa**, 93, 194 (разл.); **IXб**, 99, 169—169,5 (разл.); **VIIIб**, 98, 190—191 (разл.); **VIIIв**, 99, 166—167; **VIIIг**, 99, 226 (разл.); БМ **VIIд**, 97, 235—235,5. Из 0,3 моля 4-$ClC_6H_4CH_2Cl$ и избытка **XXXI** синтезируют 96% ХМ **VIIг**, т. пл. 201,5—202° (из **XXX**-эф.), очень гигроскопичен. 0,0795 моля ХМ **VIIг** растворяют в миним. кол-ве **XXX**, постепенно прибавляют горячий р-р 0,0795 моля NaJ в 300 *мл* **XXX**, нагревают до кипения, фильтруют горячим, к охлажд. фильтрату прибавляют 1 *л* абс. эфира, получают ЙМ **VIIг**, т. пл. 249,5—250°. 0,1 моля БМ **IIIв** за 10 мин. прибавляют к 0,2 моля **I** в 300 *мл* **II**, через 1 час прибавляют 0,2 моля $NH_4Cl$, выпаривают **II**, заменяя его равным объемом эфира, фильтрат извлекают 2 н. HCl (3 × 100 *мл*), кислый р-р сильно подщелачивают NaOH, охлаждают льдом, эфиром извлекают 84% **IVв**, [т. кип. 111—113°/9,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5176, ПК, т. пл. 125—125,5° (из сп.)] и 0,9 *г* в-ва, растворимого в к-тах. Аналогично проводят перегруппировку (приводятся исходное в-во, продукт р-ции, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$): ЙМ **IVв**, **Vв**, 59, 126—127,5/9, 1,5204 [ЙМ, т. пл. 232—233°; получают также 1,67 *г* нейтр. аморфного в-ва]; БМ **VIIa**, **VIIIa**, 63 (при уменьшении кол-ва **II** выход **VIIIa** 53%), 89,5—90,7/11, 1,5044 [ПК, т. пл. 121,5—122° (из сп.), образуется также 10% $(4\text{-}CH_3C_6H_4CH=)_2$, т. пл. 174—175°, окисляющийся 3 н. $HNO_3$ (кипячение 18 час.) в 4-$CH_3C_6H_4COOH$, т. пл. 174—175°]; ЙМ **VIIIa**, **IXa**, 84, 108—110,5/10, 1,5160; БМ **VIIб**, **VIIIб**, 92, 108—111,5/10, 1,4989; ЙМ **VIIIб**, **IXб**, 68, 121—124/9, 1,5090 [ПК, т. пл. 152—152,5° (из сп.)]; ЧА из **VIIIв**, **IXв**, 78, 121—123/9,5, 1,5178 (ЙМ, т. пл. 167,5—168°). 0,15 моля ХМ **IIIг** прибавляют к 0,15 моля **I** в 500 *мл* **II**, размешивают 13 час. (холодильник с твердой $CO_2$), прибавляют 0,15 моля $NH_4Cl$, выпаривают **II**, заменяя его эфиром, из фильтрата выделяют 18% **IVг**, т. кип. 103—106,5°/9,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5248, и 1,68 *г* в-ва, растворимого в к-тах. 0,2 моля ХМ **IIIг** быстро прибавляют к 0,2 моля **VI** в **II** (см. РЖХим, 1959, № 22, 78488), через 10 мин. прибавляют 400 *мл* абс. эфира, размешивают 22 часа, отгоняя **II**, гидролизуют 100 *мл* воды и 250 *мл* 2 н. HCl, водн. слой сильно подщелачивают NaOH, охлаждают льдом, эфиром извлекают 37% **IVг**, т. кип. 105,5—108°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,5246; ПК, т. пл. 140—140,5° (из сп.). При действии 2 молей **VI** на ХМ **IIIг** в эфире (24 часа) выход **IVг** тот же, но получается много смолы. К 0,081 моля ЙМ **IVг** в 300 *мл* **II** за 10 мин. прибавляют взвесь 0,085 моля **I** в 200 *мл* **II**, через 2,5 часа нейтрализуют 0,085 моля $NH_4Cl$ и **II** заменяют эфиром, обычным путем выделяют **Vг**, выход 2%, т. кип. 126—127°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,5309; ЙМ, т. пл. 235—235,5° (из сп.-гексана) (выделяют также 5 *г* нейтр. аморфного в-ва). Аналогично проводят перегруппировку (приводятся исходное в-во, продукт р-ции, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$): ЙМ **VIIг**,

**VIIIг**, 60, 104—105/9,7, 1,5219; ЙМ **VIIIг**, **IXг**, 8, 119—121/11, 1,5290 [ПК, т. пл. 176—177° (сп.); наряду с **IXг** получается 4 *г* нейтр. аморфного в-ва]. 0,1 моля БМ **VIIв** в 150 *мл* **II** за 30 сек. прибавляют к 0,2 моля **I** в 250 *мл* **II**, через 5 мин. быстро прибавляют 0,2 моля $NH_4Cl$ в **II**, заменяют **II** эфиром, выделяют 93% **VIIIв**, т. кип. 106—108,5°/7,3, $n^{25}D$ 1,5133; ПК, т. пл. 129—129,5° (из сп.). 2 *г* **IVв** в 100 *мл* 0,5 н. NaOH окисляют $KMnO_4$ при 20°, подкислением выделяют 80% **Xa**, т. пл. 145—146° (из водн. сп.). 0,5 *г* **Xa** и 0,95 *г* $KMnO_4$ в 100 *мл* 0,05 н. NaOH нагревают ~15 мин., подкислением выделяют небольшое кол-во **Xa**, р-р насыщают $Na_2SO_4$, эфиром извлекают 0,17 *г* **XIa**, т. пл. 169,5—170,5° (разл.; из сп.-гексана). Нагреванием **XIa** в пробирке превращают в **XIIa**, т. пл. 158—158,5°. Аналогично проводят окисление других аминов (приводятся исходное в-во, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °C): **Vв**, **XIIIa**, 42, 204—205 (из водн. сп.); **IVг**, **Xб**, 53, 157,5—158,5; **Xб**, **XIб**, — (0,2 *г* из 0,2 *г* **Xб**), 182—184 (**XIIб**, **т. пл. 120—121,5°**); **Vг**, **VIIIб**, 49, 183 (из сп.-гексана); **VIIIa**, **XIV**, 54, 129—130 (из вод. сп.); **VIIIa**, **XV**, 74 (кипячением 17 час. 2 *г* **VIIIa** и 20 *г* $KMnO_4$ в 100 *мл* 0,1 н. NaOH), 228 (из бзл.-$CH_3OH$) (**XVI**, т. пл. 159—160°); **VIIIв**, **XVII**, 83, 146 (из водн. сп.); **XVII**, **XVIII**, — (0,14 *г* из 0,2 *г* **XVII**), 169—170 (из сп.-гексана) (**XIX**, т. пл. 93,5—94°); **IXв**, **XX**, 25, 156,5—158 (из водн. сп.); **VIIIг**, **XXI**, 67, 165,5—166,5 (из водн. сп.); **XXI**, **XXII**,— (0,18 *г* из 0,2 *г* **XXI**), 152—153 (**XXIII**, т. пл. 94,5—95,5°); **IXг**, **XXIV**, 16, 144,5—145 (из водн. сп.). Из 0,12 моля **XXV**, 0,16 *г-атома* Mg и 0,08 моля **XXVI** (т. кип. 129,5—131,5°) в соответствии с методом присоединения гриньяровских соединений к α-аминоэфирам (см. РЖХим, 1956, № 9, 25631) получают 64% **VIIIб**, **т. кип. 108—109,5°**/9,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4978; ЙМ, т. пл. 190—191° (разл.). 0,05 моля ЙМ **IXa** восстанавливают 210 *г* 5%-ной Na/Hg, после перегонки с паром и извлечения эфиром получают **XXVIIa**, выход 75%, т. кип. 95—97°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,5185. Из 0,0288 моля ЙМ **IXб** и 120 *г* 5%-ной Na/Hg аналогично получают 66% **XXVIIб**, т. кип. 95—98°/8,3—8,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5127. Приведены ИК-спектры **III** (R = H), **IVa**, **в**, **г**, **Vв**, **г**, **VIIIa—г**, **IXa—г**. В. Скородумов

**6Ж139. Получение твердых солей арилдиазония из двойных арилдиазониевых солей хлорного железа.** Реутов О. А., Птицына О. А., Орлов С. И. «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1960, № 2, 47—49.—Разработан способ получения *п*- и *м*-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ (**I**, **II**) в твердом виде из двойных солей (ДС) **I** · $FeCl_3$ (**Ia**) (или **I** · $C_6H_5SbCl_4$) и **II** · $FeCl_3$ соответственно действием HCl на ацетоновый р-р ДС. Выделение **I** или **II** происходит за счет имеющейся диссоциации ДС на **I** или **II** и $FeCl_3$. Если арил не содержит такого сильного ориентанта второго рода, как $COOC_2H_5$-группа, $NO_2$-группа или имеет в пара-положении $CH_3$-, $CH_3$- или $C_2H_5O$-группу, то получить хлористые диазонии из ДС таким путем не удается. В отличие от этого из $XC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$ (**III**, где X = H, $CH_3$, $CH_3O$ или $C_2H_5OCO$) при действии $H_2SO_4$ можно получить $XC_6H_4N_2SO_4H$ (**IV**). К р-ру 0,01 моля **Ia** в миним. кол-ве сухого $(CH_3)_2CO$ приливают равный объем спирт. HCl и осаждают эфиром твердый **I**, выход 89%. Р-р 0,008 моля **I** в спирте приливают при охлаждении к р-ру 0,008 моля фенилстибиновой к-ты в 20 *мл* спирта, насыщенного HCl, получают **I** · $C_6H_5SbCl_4$, т. пл. 132,3° (разл.). Аналогично получены **II**, выход 50%, и **II** · $C_6H_5SbCl_4$, т. пл. 134°. К р-ру 0,01 моля **III** (X = $CH_3$) в $(CH_3)_2CO$ прибавляют равный объем спирта, при охлаждении льдом приливают по каплям 0,01 моля конц. $H_2SO_4$ и эфиром осаждают **IV** (X = $CH_3$), выход 70%. Аналогично получены **IV** (указаны X, выход в %, т. пл. в °C): H, 85, —; $CH_3O$, 50, 140; $C_2H_5OCO$, 50, 95. И. Зайцев

**6Ж140. Разложение 2-диазобензойной к-ты.** Stiles Martin, Miller Roy G. Decomposition of benzenediazonium-2-carboxylate. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 14, 3802 (англ.).—2-диазобензойная к-та (**I**), представляющая собой амфотерный ион, в водн. р-ре при 45° за 36 час. образует салициловую к-ту с выходом 88%, а в $C_6H_6$ при 39° в течение 49 час. разлагается с выделением $N_2$ и $CO_2$ (выход 59%), давая полимерные продукты. Из суспензии **I** в фуране в течение 64 час. с выходом 55% получают 1,4-дигидронафталинендоксид-1,4, т. пл. 55—56°, идентифицированный превращением в α-нафтол (выход 81%). С антраценом в бензольном р-ре **I** образует с выходом 30% триптицен. Нагреванием **I** при 45—55° с избытком бензойной к-ты в $C_6H_6$ или в *п*-ксилоле получают с выходом соответственно 25 и 22% фенилбензоат. Из **I** и *м*-толуиловой к-ты получают фениловый эфир *м*-толуиловой к-ты. По-видимому, указанные превращения происходят через стадию образования дегидробензола «бензина». В ряде опытов произошли взрывы реакционной массы! М. Ряшенцева

**6Ж141. О реакции оснований Шиффа с муравьиной кислотой. Восстановление оснований из этилендиамина и ароматических альдегидов.** Eckstein Zygmunt, Łukasiewicz Andrzej. O reakcji zasad Schiffa z kwasem mrówkowym. Redukcja zasad utworzonych z etylenodwuaminy i aromatycznych aldehydów. «Przem. chem.», 1960, **39**, № 6, 367—371 (польск.; рез. русск., англ.).—Для нахождения новых фунгицидов синтезирован ряд $(ArCH{=}CHCH)_2$ (**I**), которые в дальнейшем подвергались восстановлению HCOOH до смеси $ArCH_2NHCH_2CH_2NH_2$ (**II**) и $(ArCH_2NHCH_2)_2$ (**III**). Присутствие солей органич. к-т (pH > 7) значительно ускоряет восстановление и повышает выход **III**. Разделение смеси **II** и **III** производят действием 2-$HOC_6H_4CHO$ (**IV**), причем образуется соответственно 2-$HOC_6H_4CH{=}NCH_2CH_2NHCH_2Ar$ (**V**), растворимый в спирте, и 1,3-ди-(арилметил)-2-(*о*-оксифенил)-имидазолидин (**VI**), выделяющийся в виде осадка. Из р-ра **V** после обработки HCl выделяют дихлоргидрат **II** (**IIa**). К кипящему р-ру 0,2 моля ароматич. альдегида (АА) в 50 *мл* спирта по каплям прибавляют 0,1 моля $(NH_2CH_2)_2$ (**VII**) в 10 *мл* абс. спирта, кипятят 30 мин., по охлаждении получают **I**. Или к кипящему р-ру 0,2 моля АА в $C_6H_6$ по каплям прибавляют 0,1 моля **VII** в $C_6H_6$, после азеотропного отделения воды выделяют **I** [приводятся **Ar**, выход в %, т. пл. в °C (из сп., бзл. или петр. эф.)]: $C_6H_5$, 98, 55—56; 4-$FC_6H_4$ (**Ia**), 94, 95—96; 2-$ClC_6H_4$, 75, 86—87; 3-$ClC_6H_4$, 93, 90—90,5; 4-$ClC_6H_4$ (**Iб**), 98, 144—145; 4-$BrC_6H_4$ (**Iв**), 85, 156,5—157,5; 4-$JC_6H_4$, 86, 190—191,5; 2-$NO_2C_6H_4$, 92, 110,5—111,5; 3-$NO_2C_6H_4$, 97, 161,5—162,5; 4-$NO_2C_6H_4$ (**Iг**), 82, 199—200,5; 2-$HOC_6H_4$ (**Iд**), 98, 125—126; 3-$HOC_6H_4$, 90, 197 (разл.); 4-$CH_3OC_6H_4$, 87, 111—112; 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_3$ (**Ie**), 98, 119—120; 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$ (**Iж**), 89, 92,5—93,5; нафтил-1, 90, 134,5—135,5; нафтил-2, 76, 212—213,5; 2-HO-3-$CH_3OC_6H_3$ (**Iз**), 99, 165,5—166,5; 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 92, 181—182,5; 4-$(C_2H_5)_2NC_6H_4$, 84, 131,5—132,5. Аналогично из $(C_6H_5)_2CO$ и **VII** в толуоле (нагревание 15 час.) получают $[(C_6H_5)_2C{=}NCH_2]_2$, выход 85%, т. пл. 116—117° (из абс. сп.). 0,02 моля **I** и 12 *мл* 90—100%-ной HCOOH кипятят 35 час., отгоняют летучие в-ва в вакууме, к остатку прибавляют 10 *мл* конц. HCl и 20 *мл* *изо*-$C_3H_7OH$, кипятят 2 часа, осадок промывают $C_6H_6$ или *изо*-$C_3H_7OH$, фильтрат выпаривают до небольшого объема, прибавляют немного спирта и $C_6H_6$, из фильтрата выделяют непрореагировавший АА; к объединенным осадкам прибавляют 20%-ный NaOH, эфиром, $C_6H_6$ или $CHCl_3$ извлекают смесь **II** и **III** (метод А). Или 0,02 моля **I**, 12 *мл* HCOOH, 5 *г* HCOONa (или эквимолярное кол-во соли другой органич. к-ты) кипятят 10 час., по охлаждении добавляют 5 *мл* воды, кислотный слой выпаривают в вакууме, остаток подщелачивают 20%-ным NaOH, извлекают эфиром, $C_6H_6$ или $CHCl_3$, выпаривают р-ритель, остаток объединяют со вторым слоем, прибавляют 10 *мл* конц. HCl и 20 *мл* *изо*-$C_3H_7OH$, кипятят 2 часа, далее поступают, как описано в методе А (метод Б). Смесь **II** и **III** раство-

ряют в небольшом кол-ве спирта, нагревают до кипения, прибавляют избыток **IV**, спустя некоторое время отделяют **VI**; к фильтрату прибавляют избыток конц. HCl, через ~2 часа осадок отделяют (фильтрат выпаривают, остаток обрабатывают спиртом, получают еще немного **VI**), прибавляют 15—20 *мл* разб. (1 : 1) спирта, нерастворенный осадок разлагают NaOH, извлекают эфиром, остаток после отгонки р-рителя растворяют в спирте, прибавляют **IV**, осадок **VI** присоединяют к главной порции; водно-спирт. р-р выпаривают, выделяют **IIа**. Или смесь **II** и **III** подвергают перегонке в вакууме [приводятся Ar, т. кип. **II** в °C/*мм*, т. кип. **III** в °C/*мм*]: $C_6H_5$, 75—77/0,3, 144—146/0,3; 2-$ClC_6H_4$, 99—101/0,3, 171—175/0,2; 3-$ClC_6H_4$, 119—123/0,3, 191—194/0,3; 4-$ClC_6H_4$, 96—100/0,15, 174—176/0,1. Приводятся Ar, выходы в % **II** и **III** по методу А, **II** и **III** по методу Б: $C_6H_5$, 32, 33, 24, 46; 4-$FC_6H_4$, 30, 24, —, —; 2-$ClC_6H_4$, 20, 24, 20, 46; 3-$ClC_6H_4$, 30, 36, 22, 58; 4-$ClC_6H_4$, 29, 26, 22, 51; 4-$BrC_6H_4$, —, —, 25, 43; 4-$JC_6H_4$, —, —, 23, 42; 2-$NO_2C_6H_4$, 25, 26, 23, 45; 3-$NO_2C_6H_4$, 28, 32, 20, 57; 4-$NO_2C_6H_4$, 29, 27, 17, 53; 4-$CH_3OC_6H_4$, 35, 13, 37, 28; 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_3$, —, —, 27, 32; нафтил-1, —, —, 29, 42; нафтил-2, —, —, 21, 46. Приводятся Ar, т. пл. в °C **IIа** (из разб. сп. с небольшим кол-вом HCl), т. пл. в °C **VI** (из сп.-бзл.): $C_6H_5$, 257—259, 106—107; 4-$FC_6H_4$, 284—286, 108—109; 2-$ClC_6H_4$, 251—253, 141—142; 3-$ClC_6H_4$, 261—262,5, 85—86; 4-$ClC_6H_4$, 272—274, 164—165,5, 4-$BrC_6H_4$, 286—288, 167—168,5; 4-$JC_6H_4$, >292 (разл.), 144,5—146; 2-$NO_2C_6H_4$, 216—217,5, 172—173; 3-$NO_2C_6H_4$, 236—240, 98—99; 4-$NO_2C_6H_4$, 244 (разл.), 161,5—163; 4-$CH_3OC_6H_4$, 243,5—245, 98,5—99,5; 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 232 (разл.), 106—107; нафтил-1, 110 (разл.), 180,5—182; нафтил-2, 276—278, 128,5—129,5. **Iа—з** оказывают фунгицидное действие на фитопатогенные грибы (*Fusarium culmorum, Alternaria tenuis* и *Rhizoctonia solani*). По-видимому, фунгицидная активность связана со способностью I к образованию внутрикомплексных соединений.

В. Скородумов

6Ж142. **Каталитическая конденсация шиффовых оснований из эфиров *п*-аминобензойной кислоты и ароматических альдегидов с ароматическими кетонами.** Козлов Н. С., Пак В. Д. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 7, 2400—2402.—Синтезированы *п*-$RC_6H_4NHCH(C_6H_4R'$-*п*$')CH_2COC_6H_4R''$-*п*$''$ (I) р-цией *п*-$RC_6H_4N{=}CHC_6H_4R'$-*п*$'$ (II) с $CH_3COC_6H_4R''$-*п* (III). Конденсация идет с присоединением молекулы III к азометиновой связи **II.** К нагретому р-ру 0,01 моля II в 5—10 *мл* спирта добавляют эквимолярное кол-во III и 0,5—1 *г* катализатора (солянокислой соли того амина, который участвует в образовании II), смесь нагревают при ~100° 5—10 мин. и охлаждают, осадок обрабатывают аммиаком и перекристаллизовывают из смеси толуола и спирта или $C_6H_6$ и спирта (иногда из одного р-рителя). Получены I (даны R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °C): $CH_3OCO$, H, H, 51, 184—185; $C_2H_5OCO$, H, H, 38, 148,5—150; $C_3H_7OCO$, H, H, 32, 146,0—148; $C_4H_9OCO$, H, H, 35, 158,0—160; $CH_3OCO$, H, $OCH_3$, 49, 175,0—176; $C_2H_5OCO$, H, $OCH_3$, 29, 131,0—133; $C_3H_7OCO$, H, $OCH_3$, 33, 124,5—126; $C_4H_9OCO$, H, $OCH_3$, 30,5, 112,0—114; $CH_3OCO$, $OCH_3$, H, 47, 160,0—161,5; $C_2H_5OCO$, $OCH_3$, H, 45, 163,0—165; $C_3H_7OCO$, $OCH_3$, H, 37,5, 141,0—142; $CH_3OCO$, $OCH_3$, $OCH_3$, 39, 143,0—145; $C_2H_5OCO$, $OCH_3$, $OCH_3$, 42, 151—152; $C_3H_7OCO$, $OCH_3$, $OCH_3$, 34,5, 139,0—141; $C_4H_9OCO$, $OCH_3$, $OCH_3$, 49, 107,0—109.

Д. Зыков

6Ж143. **Исследование в области синтеза и превращений в ряду диарилмочевин. XII. Синтез анилинов и диарилмочевин, замещенных в ядре одновременно на хлор и другие заместители.** Кутепов Д. Ф., Хохлов Д. Н., Тужилкина В. Л. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 8, 2484—2489.—В результате взаимодействия 2,6-$Cl_2C_6H_3NH_2$ (I) с $COCl_2$ получены (4-R-2,6-$Cl_2C_6H_2NH)_2CO$ (**IIа—е**, где **а** R = H, **б** R = F, **в** R = Br, **г** R = J, **д** R = $CH_3$, **е** R = $NO_2$). IIе получена нитрованием IIа. Взаимодействием 2-F-4,6-$Cl_2C_6H_2NH_2$ (III) с $COCl_2$ получают (2-F-4,6-$Cl_2C_6H_2NH)_2CO$ (IV). Необходимый для синтеза **IIб** 4-F-2,6-$Cl_2C_6H_2NH_2$ (V) синтезирован из 4-$FC_6H_4NH_2$ (**VI**) и $COCl_2$ с последующим хлорированием, гидролизом **IIб** и декарбоксилированием. Аналогично из 2-$FC_6H_4NH_2$ (**VII**) получен III. 2,6-$Cl_2$-4-$BrC_6H_2NH_2$ (**VIII**) синтезирован бромированием **I**, а 2,6-$Cl_2$-4-$JC_6H_2NH_2$ (**IX**) его йодированием при помощи ClJ. В результате взаимодействия соответствующих анилинов в $COCl_2$ получены диарилмочевины общей ф-лы (2,6-$R_2C_6H_3NH)_2CO$ (**Xа — б**, где **а** R = Br, **б** R = $CH_3$). 4-$RC_6H_4NH_2$ (R = $NO_2$, COOH, $SO_3H$) не реагируют с $COCl_2$. К 7 *г* **IIа** в 45 *мл* конц. $H_2SO_4$ прибавляют 3 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,5) и 10 *мл* конц. $H_2SO_4$, перемешивают при ~20° 30 мин. и выливают на лед, выход **IIе** 79,5%, т. пл. 252—253° (разл.). Через 20 *г* I в 200 *мл* $C_6H_5Cl$ или $C_6H_3Cl_3$ при 100° 2 часа пропускают $COCl_2$, через ~20 час. отделяют **IIа**, выход 90%, т. пл. 293—295° (из лед. $CH_2COOH$ в запаянном капилляре). Пропусканием $COCl_2$ (20—30°, 2 часа) через 20 *г* **VI** и 20 *г* $Na_2CO_3$ в 100 *мл* дихлорэтана и 70 *мл* $H_2O$ получают (4-$FC_6H_4NH)_2CO$ (**XI**), выход 86,1%, т. пл. 260—263° (из лед. $CH_3COOH$ в запаянном капилляре). Через 20 *г* **XI** в 240 *мл* лед. $CH_3COOH$ 6 час. при 80° пропускают $Cl_2$, причем выпадает 20,3 *г* **IIб**, 20 *г* которого нагревают в 100 *мл* конц. $H_2SO_4$ при 165—170° в течение 40 мин. и выливают в холодную воду, выход **V** 50%, т. пл. 59—60° (из 50%-ного сп.). Через 5 *г* **V** в 30 *мл* $C_6H_5Cl$ при 105—110° 3 часа пропускают $COCl_2$, выход **IIб** 59,9%, т. пл. 290—291° (в запаянном капилляре). К 6 *г* **I** в 60 *мл* лед. $CH_3COOH$ при т-ре <10° приливают 6 *г* $Br_2$ в 20 *мл* $CH_3COOH$, выход **VIII** 73,8%, т. пл. 86—87°. Через 2 *г* **VIII** в 10 *мл* $C_6H_3Cl_3$ при 110—120° 1,5 часа пропускают $COCl_2$, выход **IIв** 33,1%, т. пл. 285° (в запаянном капилляре), возгоняется при 298—299°. К 10 *г* **I** в 120 *мл* лед. $CH_3COOH$ прибавляют 1,5 *мл* $H_2O$ и 10 *г* ClJ в 30 *мл* лед. $CH_3COOH$, кипятят 10 мин., через ~20 час. прибавляют р-р $NaHSO_3$ до обесцвечивания, выход **IX** 11,7 *г*, т. пл. 96—97° (из 30%-ного сп.). Через 5 *г* **IX** в 50 *мл* ксилола при 100° 20 мин. пропускают $COCl_2$, через 3—5 дней выпадает **IIг**, т. пл. >300°. Из 2,6-$Cl_2$-4-$H_3CC_6H_2NH_2$ аналогично **IIв в среде маточного р-ра** от предыдущей операции получают **IIд**, выход 66%, т. возг. 284°. Аналогично **IIб** из **VII** с выходом 88% получают (2-$FC_6H_4NH)_2CO$, т. пл. 240—242°, 7 *г* которого превращают в **III**, выход 3,6 *г*, т. пл. 60—61° (из 50%-ного сп.); из **III** получают **IV**, выход 23,5%, т. пл. 298—300° в запаянном капилляре). Аналогично **II** при 90—100° с использованием маточного р-ра из 2,6-$Br_2C_6H_3NH_2$ получают **Xа**, выход 93%, т. возг. 299—300°. 0,5 *г* 2,6-$(H_3C)_2C_6H_3NH_2$ в 20 *мл* $H_2O$ обрабатывают $COCl_2$ 30 мин. с постепенным добавлением р-ра $Na_2CO_3$, выход **Xб** 85%, температура плавления 321—323° (разл.). Сообщение II см. РЖХим, 1961, 3Ж19.

М. Ряшенцева

6Ж144. **Исследование в области синтеза и превращений в ряду диарилмочевин. XIII. Взаимодействие гексахлордифенилмочевин с анилином.** Кутепов Д. Ф., Поташник А. А. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 8, 2489—2491.—Взаимодействием 2,2′,4,4′,6,6′-гексахлордифенилмочевины (I) с анилином (II) при 180—190° получают 2,4,6-трихлоранилин (III) и дифенилмочевину (IV). Оптимальное кол-во II составляет 185% (от теоретич.). При взаимодействии 2,2′,4,4′,5,5′-гексахлордифенилмочевины (V) с II с выходом 92% получают 2,4,5-трихлоранилин (VI) и **IV.** При нагревании **I** образуется 2,4,6-трихлорфенилизоцианат (**VII**). Это подтверждено нагреванием I в декалине с последующим связыванием образовавшегося **VII** с помощью 2,4-дихлоранилина (**VIII**) с образованием 2,2′,4,4′,6-пентахлордифенилмочевины (**IX**). 6,5 *г* **I** и 5,2 *г* **II** нагревают при 180—190° 3 часа, избыток **II** удаляют с помощью HCl, в осадке получают **IV**, выход 97,37%, т. пл. 78°, фильтрат разбавляют водой и выде

ляют **III**, выход 90,57%, т. пл. 239° (из лед. $CH_3COOH$). 6,38 *г* **V** и 5 *г* **II** нагревают при 180° 3 часа, отгоняют с паром избыток **II** и 1,18 *г* **VI**, т. пл. 96°; 5,93 *г* остатка промывают спиртом и получают **IV, выход 98%**, спирт. р-р упаривают и дополнительно получают 3,6 *г* **VI**. 15 *г* **I** в 300 *мл* декалина нагревают 10 час. при 195—200°, фильтрат нагревают до 120° в 300 *мл* декалина и пропускают за 45 мин. 6,8 *г* $COCl_2$, получают 6,2 *г* **I**, т. пл. 320°; 80 *мл* фильтрата продувают воздухом при 50°, обрабатывают 1,5 *г* **VIII** в 15 *мл* дихлорэтана, через 3,5 часа в осадке получают 2,2 *г* **IX**, т. пл. 250°. М. Ряшенцева

**6Ж145. Исследования в области сернистых соединений ароматического ряда.** Лукашевич В. О., Сергеева М. М., Членова Р. С. В сб. «Орган. полупродукты и красители». Вып. I. М., Госхимиздат, 1959, 160—167.—Взаимодействие ArSSAr (**I**) с $Na_2S$ или $Na_2S_2$ в спирт. или водн.-спирт. среде приводит к ArSNa (**II**) в смеси соответственно с $ArS_2Na$ (**III**) и $ArS_3Na$ (**IV**). 4-$NO_2C_{10}H_6SH$-1 (**Va**) и его **Na-соль в спирт. р-ре** в отсутствие окислителей образуют (4-$NO_2C_{10}H_6)_2S$. Более устойчивым оказался 1,2-изомер **Va (Vб)**, тогда как соответствующий 2,1-изомер (**Vв**) совершенно нестоек. При обработке р-ра **I** (или **II**) и S в $C_6H_6$ равным объемом спирта или $CH_3OH$ (~20°) образуются соответствующие производные $(C_6H_5)_2S_3$ (**VI**), причем удается получить лишь следующие производные **VI** (перечисляются заместители): 2,2′,5,5′-$Cl_4$; 3,3′,5,5′-$Cl_4$; 2,2′,4,4′,5,5′-$Cl_6$; 2,2′,5,5′-$Br_4$; 2,2′-$Cl_2$-5,5′-$Br_2$. При обработке $Na_2S$ хлороформным или эфирным р-ром *o*-$NO_2C_6H_4SCl$ в отсутствие спирта или воды получены 2,2′-$(NO_2)_2$-производные **VI**. Взаимодействие анионов **III** и **IV** (**IIIa, IVa**) с $RS_2Ar$ (**Ia**) протекает следующим образом (схема А): **Ia** + **IIIa** ⇄ **I** + $ArS^-$ (**VII**); **Ia** + + **IVa** ⇄ **I** + $ArS_2^-$; **Ia** + **IVa** ⇄ $RS_3R$ + **VII**. При взаимодействии **VI** с $Na_2S$ и $Na_2S_2$ и последующей обработке продуктов р-ции 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3Cl$ образуется смесь **VI**, [2,4-$(NO_2)_2C_6H_3S]_2$ (**VIII**), [2,4-$(NO_2)_2C_6H_3]_2S$ и 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3SC_6H_5$, причем в случае $Na_2S$ преобладает **VI**, тогда как во 2-м случае превалирует **VIII**. Такое течение этих р-ций объясняется восстановительным действием **IIIa** и **IVa** на **Ia** и $RS_3Ar$ (см. схему А). I получают при нагревании (55—60°) смеси 0,1 моля $Ar_2SO_2Cl$ с 0,6 моля HBr в р-ре лед. $CH_3COOH$ в присутствии 0,11 моля $C_6H_5OH$ (**IX**). В отсутствие **IX** в аналогичных условиях образуется смесь **I** с $ArSO_2Br$. III получены при взаимодействии ArCl с $Na_2S_2$. **Va — в** получены из соответствующих $ClC_{10}H_6NO_2$. В. Зарецкий

**6Ж146. Синтез 2,4,6-триалкилтиофенолов и *бис*-(2,4,5-триалкилфенил)-дисульфидов.** Rundel Wolfgang. Zur Darstellung von 2.4.6-Trialkylthiophenolen und *Bis*-(2.4.6-trialkylphenyl)-disulfiden. «Z. Naturforsch.», 1960, **15b**, № 8, 546 (нем.).—Диазотированием 2,4,6-$[(CH_3)_2CH]_3C_6H_2NH_2$ и действием р-ром $Na_2S_x$ на диазораствор получается $\{2,4,6\text{-}[(CH_3)_2CH]_3C_6H_2\}_2S_2$ (**I**), загрязненный полисульфидами; восстановлением его $LiAlH_4$ и окислением $J_2$ получают чистый **I**, общий выход ~25%, т. пл. 91—91,5°. Восстановлением **I** посредством $LiAlH_4$ синтезируют 2,4,6-$[(CH_3)_2CH]_3C_6H_2SH$, т. кип. 135—138°/10 *мм*; 2,4-динитрофенилтиоэфир (ДНЭ), т. пл. 123,5° (из сп.). Получить 2,4,6-$[(CH_3)_3C]_3$-$C_6H_2SH$ (**II**) аналогичным путем не удается. Реактив Гриньяра из 2,4,6-$[(CH_3)_3CH]_3C_6H_2Br$ в тетрагидрофуране вводят в р-цию с элементарной S и последующим восстановлением $LiAlH_4$ получают **II**, общий выход 40—50%, т. пл. 177° (из сп.); ДНЭ, т. пл. 138° (из сп.). Дегидрированием **II** получают $\{2,4,6\text{-}[(CH_3)_3C]_3C_6H_2\}_2S_2$, т. пл. 225° (из этилацетата). В. Скородумов

**6Ж147. Поиски средств, защищающих от действия радиации. Часть I. Синтез дигидразида 2,2′-диамино-5,5′-дикарбоксидифенилдисульфида.** Tułecki Jerzy, Potocka-Michajluk Urszula. Poszukiwanie środków ochronnych przy zapromieniowaniu. Cz. I. Synteza dwusiarczku 2,2′-dwuamino-5,5′-dwukarbohydrazydodwufenylowego. «Prace Komis. farm.», 1960, **2**, № 1, 5—10 (польск.; рез. англ.).—В поисках средств против действия радиации синтезирован дигидразид 2,2′-диамино-5,5′-дикарбоксидифенилдисульфида (**I**). 10 *г* 2-амино-6-карбэтоксибензтиазола и 50 *мл* 85%-ного р-ра $N_2H_4$ кипятят 2 часа, р-р сгущают в вакууме до ~20 *мл*, приливают 20 *мл* воды, выдерживают 6 дней при 0° и отделяют **I**, выход 83,9%, т. пл. 229° (разл.; из 70%-ного сп.). Приведены кривые УФ-спектров **I** и 2,2′-диаминодифенилдисульфида. Д. Витковский

**6Ж148. Реакции обмена β-заместителей в сульфонах.** Stirling C. J. M. Replacement of β-substituents in sulphones. «Chemistry and Industry», 1960, № 29, 933 (англ.).—Нагреванием β-феноксисульфона *n*-$CH_3C_6H_4$-$SO_2CH_2CH_2R$ (**I** R = $OC_6H_5$) с 10%-ным $C_2H_5ONa$ в этаноле (30 мин., 80°) получают **I** (R = $OC_2H_5$) (**Ia**), выход 91%. Из **Ia** действием $CH_3ONa$ получен **I**′ (R = = $OCH_3$), **выход 95%**. **I** (R = *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$) с $C_2H_5ONa$ дает **Ia**, выход 98%, и *n*-толуолсульфиновую к-ту, выход 26% (определена в виде *n*-нитробензил-*n*-толилсульфона). Предложен механизм р-ции: $—SO_2CH_2$-$CH_2R + B^- \rightarrow —SO_2CH^-CH_2R$, $—SO_2CH^-CH_2R \rightarrow —SO_2$-$CH{=}CH_2 + R^-$, $—SO_2CH{=}CH_2 + OR^- \rightarrow —SO_2CH_2CH_2OR$. Этот механизм р-ции подтвержден тем, что β-замещение не идет с сульфидом *n*-$CH_3C_6H_4SCH_2CH_2OC_6H_5$ и с **I** (R = *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NH$). И. Зайцев

**6Ж149. О стереоизомерных α,α′-дифенилтиодиуксусных кислотах.** Janczewski Marian, Popławski Janusz. O stereoizomerycznych kwasach α,α′-dwufenylotiodwuoctowych. «Roczn. chem.», 1960, **34**, № 1, 321—325 (польск.; рез. нем.).—При исследовании псевдоасимметрич. сульфиновых систем получены стереоизомерные $[C_6H_5CH(COOH)]_2S$ (**I**), могущие служить исходными в-вами для построения таких систем и существующие в двух формах: *рац*-форма (**Ia**), т. пл. 164—165°, и *мезо*-форма (**Iб**), т. пл. 180—182°, нейтр. хининовая соль, т. пл. 196—198° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ —129,53° (*c* 0,6; $CH_3OH$); нейтр. стрихниновая соль (СТР), т. пл. 155° (из разб. ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —8,63° (*c* 0,6; $CH_3OH$). **I**, т. пл. 142—162° (из разб. сп.), получается р-цией между *рац*-$C_6H_5CHBrCOOH$ (**II**) с (±)-$C_6H_5CH(SH)COOH$, которая в свою очередь синтезируется действием KSH на K-соль **II**. Дробной кристаллизацией из этилацетата и $C_6H_6$ **I** разделяют на **Ia, б**. При помощи бруцина и стрихнина **Ia** разделена на оптич. антиподы. (—)-**Ia**, т. пл. 171—173° (из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ —284,97° (*c* 0,6; $CH_3OH$); бруциновая соль (—)-**Ia**, **т. пл.** 169 (разл.; из $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ —90,67° (*c* 0,6; $CH_3OH$). (+)-**Ia**, т. пл. 171—173° (из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ +284,97° (*c* 0,6; $CH_3OH$); **СТР**, т. пл. 228—230° (из сп., затем из влажного ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +60,44° (*c* 0,6; сп.). В. Скородумов

**6Ж150. Специфическое ортокарбоксилирование ароматических кислот и арилалкиламинов: монотиоимиды и тиолактамы.** Smith Peter A. S., Kan Robert O. Specific ortho-carboxylation of aromatic acids and aralkylamines: monothioimides and thiolactams. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 17, 4753—4754 (англ.).—Конденсация хлорангидридов (ХАГ) ароматич. к-т с $Pb(SCN)_2$ дает изотиоцианаты (ИТЦ) этих к-т, циклизующиеся в соответствующие монотиоимиды, гидролиз которых приводит к дикислотам. Аналогичной циклизации и гидролизу подвергаются ИТЦ, получаемые из $ArCH_2CH_2NH_2$ и $CS_2$. Р-ция таким образом служит препаративным методом введения COOH-группы в орто-положение к COOH-, $CH_2COOH$- и $CH_2CH_2NH_2$-группам. Исключение представляет ИТЦ бензойной к-ты, который не подвергается циклизации. ХАГ *м*-толуиловой к-ты (**I** к-та) при обработке $Pb(SCN)_2$ дал нестойкий ИТЦ **I**, т. кип. 78°/0,85 *мм*. Для характеристики ИТЦ **I** действием анилина превращен в N-*м*-толуил-N′-фенилтиомочевину, т. пл. 113°. **ИТЦ I** и 2,2 *экв* $AlCl_3$ в 10 ч. $CS_2$ кипятят 4 дня и получают с выходом 45% 2а-тио-3-метилфтальимид, т. пл. 192°. Щел. гидро-

лиз последнего привел к 3-метилфталевой к-те, т. пл. 157—158°; ангидрид, т. пл. 117—118°; имид, т. пл. 188—189°. Аналогичным образом из ХАГ 3,5-диметилбензойной к-ты (II к-та) получают ИТЦ **II**, выход 63%, т. кип. 99°/1,5 *мм*, который циклизуют в 3,5-диметил-2а-тиофтальимид, выход 65%, т. пл. 209—210°. Гидролиз последнего дал 3,5-диметилфталевую к-ту, т. пл. 185° (разл.). $C_6H_5CH_2COCl$ дал $C_6H_5CH_2CONCS$ (**III**) с выходом 72%, т. кип. 86°/0,5 *мм*. При действии анилина на **III** получена N-фенилацетил-N′-фенилтиомочевина, т. пл. 107—108°. При циклизации **III** получен с выходом 52% 2а-тиогомофтальимид (**IV**), т. пл. 221—222°. При гидролизе **IV** получена гомофталевая к-та, а восстановление **IV** избытком $LiAlH_4$ привело к тетрагидроизохинолину (**V**), выход 47%; пикрат, т. пл. 196°. β-Нафтоилхлорид дал 44% ИТЦ, т. пл. 74° (N-β-нафтоил-N′-фенилтиомочевина, т. пл. 148—149°), циклизация которого привела к 1а-тио-1,2-нафтальимиду (**VI**), выход 25%, т. пл. 248—249°. При гидролизе **VI** получена нафталиндикарбоновая-1,2 к-та, т. пл. 175° (разл.). $C_6H_5CH_2CH_2NCS$ при циклизации дал 1-тиодигидроизокарбостирил (**VII**), выход 40%, т. пл. 98—99°. При гидролизе **VII** получен хлоргидрат *о*-(2-аминоэтил)-бензойной к-ты, т. пл. 197—198°. Восстановление **VII** $LiAlH_4$ дает **V**. α-нафтилацетилхлорид дает с выходом 72% ИТЦ (N-α-нафтилацетил-N′-фенилтиомочевина, т. пл. 125°), который циклизуется в 8а-тио-1-гомонафтальимид, выход 41%, т. пл. 254—255°. Гидролиз последнего привел к гомонафталевой к-те, т. пл. 214—215°. Тиофенкарбоновая-3 и циклогексен-1-уксусная к-ты также, по-видимому, вступают в эту р-цию.

В. Беликов

**6Ж151. Синтез смешанных *бис*-соединений альдегидов и кетонов. II. *о*-, *м*- и *п*-арилидентиоамиды.** Сиротановић Ксенија. Синтеза мешовитих дијединьења алдехида и кетона II. (I) *о*-, *m*- и *p*-арилидентиоамиди. «Гласник хем. друштва», 1958—1959, **23—24**, № 3-4, 149—155 (сербо-хорв.; рез. англ.).—В продолжение работы (см. сообщение I, РЖХим, 1957, № 17, 57486) взаимодействием эквимолярных кол-в аромати. альдегида, $CH_3COSH$ и $CH_3CONH_2$ (**I**) синтезированы $RC_6H_4CH(SCOCH_3)NHCOCH_3$ (**II**). Скорость р-ции и выход **II** уменьшается от орто- к пара-изомеру; **II** получаются с тем большим трудом, чем более электроотрицателен R. Для **II** приводятся R, кол-во исходных в-в в молях (в скобках время р-ции), выход в %, т. пл. в °С (из сп.): 2-$CH_3O$, 0,05, 63, 156; 3-$CH_3O$, 1/30 (48 час.), 54, 126; 4-$CH_3O$, 1/30 (3 дня), 46, 155—156; 2-HO, 1/30 (~12 час.), 54, 166; 4-HO, 1/30 (~12 час.), 30, 178—179; 2-Cl, 0,05 (48 час.), 70, 169—172; 3-Cl, 1/30 (3 дня), 27, 145. Нагреванием 2 часа при ~100° смеси 4,7 *г* 3-$ClC_6H_4CHO$, 7,9 *г* **I** и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с последующим фильтрованием и извлечением эфиром получают 77,5% 3-$ClC_6H_4CH(NHCOCH_3)_2$, т. пл. 243° (из сп.).

В. Скородумов

**6Ж152. Изотиоцианаты. I. Получение некоторых эфиров карбоксифенилизотиоциановой кислоты как биологически активных веществ.** Antoš K., Hulka A., Kristián P., Drobnica L'., Nemec P. Izotiokyanáty. I. Príprava niektorých karboxyfenylizotiokyanátov ako biologicky účinných látok. «Chem. zvesti», 1959, **13**, № 1, 27—31 (словацк.; рез. русск., нем.).—С целью исследования антимикробного действия синтезированы 2-SCN-4-$CH_3CONHC_6H_3COOH$ (**I**) и 2-SCN-5-$JC_6H_3COOH$ (**II**). 0,27 моля 2-$NO_2$-4-$CH_3CONHC_6H_3COOH$ в 750 *мл* ~10%-ного $NH_4OH$ постепенно прибавляют к кипящему р-ру 1,8 моля $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1,5 *л* воды, во время дальнейшего получасового кипячения порциями по 50 *мл* прибавляют 500 *мл* $NH_4OH$, в фильтрат пропускают $SO_2$ до обесцвечивания, выделяют 62,5% 2-$NH_2$-4-$CH_3CONHC_6H_3COOH$ (**III**), т. пл. 215°. К р-ру 0,05 моля **III** и 2 *г* NaOH в 150 *мл* воды за 30 мин. прибавляют 0,051 моля $CSCl_2$, размешивают 1 час, подкислением HCl выделяют 52,1% **I**, т. пл. 273—274° (из сп.). Аналогично из 0,05 моля 2-$NH_2$-5-$JC_6H_3COOH$ получают 42% **II**, т. пл. 160—161° (разл.).

В. Скородумов

**6Ж153. Новая реакция сульфиновых кислот.** Farrar W. V. A new reaction of sulphinic acids. «J. Chem. Soc.», 1960, July, 3160—3161 (англ.).—При прибавлении 20 *мл* $CH_3COOH$ к 20 *г* 4-$CH_3C_6H_4SO_2Na \cdot 2H_2O$ и 20 *г* NaCNO в 200 *мл* воды выделяется $CO_2$; через несколько минут выпадает 4—5 *г* $RSO_2C(NH_2){=}NH$ (I, R = 4-$CH_3C_6H_4$) (**Ia**), т. пл. 192° (разл.; из воды). Аналогично с теми же выходами получают I (R = $C_6H_5$), т. пл. ~190° (разл.; из воды), и **I** (R = 2-$NO_2C_6H_4$), т. пл. ~195° (разл.; из воды). Кипячение **Ia** (1 час) с 2 н. NaOH или HCl приводит к полному гидролизу до 4-$CH_3C_6H_4SO_2H$.

В. Скородумов

**6Ж154. *п*-Фенилазобензолсульфохлорид — новый реагент для идентификации и разделения аминов.** Woolfolk E. O., Reynolds W. E., Mason J. L. *p*-Phenylazobenzenesulfonyl chloride — a new reagent for identification and separation of amines. «J. Organ. Chem.», 1959, **24**, № 10, 1445—1450 (англ.).—4-$C_6H_5N{=}NC_6H_4SO_2Cl$ (**I**) оказался хорошим реагентом для идентификации различных аминов. Предлагается хроматографич. метод анализа и метод разделения смесей аминов в виде 4-$C_6H_5N{=}NC_6H_4SO_2R$ (**II**). Смесь 0,1 *г* I и амина (10%-ный избыток по весу) в 3—6 *мл* $C_5H_5N$ кипятят 1 час, выливают в лед и 50 *мл* 10%-ного $NaHCO_3$, **II** выделяют или сразу подвергают хроматографированию. 0,112 *г* **II** (R = $CH_3$) или соответствующее кол-во другого **II** и 50 *мл* конц. HCl [при **II** (R = алкил)] кипятят ~6 час., выливают в 100 *мл* воды, фильтрат выпаривают досуха, остаток растворяют в спирте, очищают норитом, выделяют хлоргидрат амина. В случае **II** (R = арил) гидролиз проводят смесью 10 *мл* конц. HCl с 10 *мл* диоксана, фильтрат после гидролиза подщелачивают 10%-ным NaOH, $C_6H_6$ извлекают амин. Для **II** приводятся R, выход в %, т. пл. в °С (в скобках кол-во **II**, применяемого для гидролиза в *мг*, выход амина при гидролизе в %): $C_5H_{11}NH$, 47, 97,4—98,2; *изо*-$C_5H_{11}NH$, 89, 104—105 (179, 38); $C_4H_9NH$, 88, 91,4—92 (188, 94); *изо*-$C_4H_9NH$, 71, 120,6—121; *втор*-$C_4H_9NH$, 89, 123,2—124,4 (120, 58); *трет*-$C_4H_9NH$, 77, 159,8—160,3 (102, 85); $C_2H_5NH$, 62, 137,2—138; $CH_3NH$, 89, 156—157,3 (112, 64); $C_3H_7NH$, 60, 101,6—102,2; *изо*-$C_3H_7NH$, 69, 119—120,6; $(C_5H_{11})_2N$, 80, 97,4—98,4; (*изо*-$C_5H_{11})_2N$, 78, 118,5—119,3 (132, 33); $(C_4H_9)_2N$, 84, 99,4—100 (91, 66); (*изо*-$C_4H_9)_2N$, 78, 138,7—140,6; (*втор*-$C_4H_9)_2N$, 21, 93,6—95; $(C_2H_5)_2N$, 76, 104,6—105,3; $(CH_3)_2N$, 75, 166—168 (184, 80); $(C_3H_7)_2N$, 66, 98,6—99,2; (*изо*-$C_3H_7)_2N$, 21, 138,4—139,4; 2-$HOC_6H_4NH$, 81, 178—178,9; 3-$HOC_6H_4NH$, 48, 190—191; 4-$HOC_6H_4NH$, 32, 213—213,9; $C_6H_5NH$, 89, 156—156,8; 3-$BrC_6H_4NH$, 38, 168—169,8; 4-$BrC_6H_4NH$, 40, 188—188,9; 2-$ClC_6H_4NH$, 35, 139—140,2; 4-$ClC_6H_4NH$, 60, 167—168 (102, 45); 2-$C_2H_5OC_6H_4NH$, 58, 143—144,5; 3-$C_2H_5OC_6H_4NH$, 73, 132—132,9; 4-$C_2H_5OC_6H_4NH$, 45, 158—159,5; 2-$CH_3OC_6H_4NH$, 35, 122—123; 4-$CH_3OC_6H_4NH$, 44, 140—141,8; 1-нафтиламин, 61, 189—190 (105, 37); 2-нафтиламин, 88, 158—159,5 (96, 37); 2-$NH_2C_6H_4NH$, 57, 171,2—172,2; 3-$NH_2C_6H_4NH$, 53, 140—141,2; 4-$NH_2C_6H_4NH$, 79, 166—166,8 (105, 71); $C_6H_5N(C_4H_9)$, 46, 153—154,9; $C_6H_5N(C_2H_5)$, 46, 144—145,2; $C_6H_5N$(*изо*-$C_5H_{11}$), 22, 156—157,2; $C_6H_5N(CH_3)$, 66, 168,8—168,9; 2-$CH_3C_6H_4N(CH_3)$, 24, 141—142; 4-$CH_3C_6H_4N(CH_3)$, 52, 134—135,2; $OC_4H_8N$, 46, 217—218; $C_5H_{10}N$, 95, 191—191,9.

В. Скородумов

**6Ж155. О реакциях нитрования сульфанилидов.** Szczucki Eugeniusz, Okoń Kazimierz. O reakcjach nitrowania sulfanilidów. «Roczn. chem.», 1960, **34**, № 1, 159—164 (польск.; рез. русск., англ.).—Доказано, что, вопреки ранее принятому мнению (Opolski S. Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, 1910, **A**, 127), при нитровании $C_6H_5SO_2NHC_6H_5$ (**I**) первые две $NO_2$-группы вступают в бензольное ядро анилидной группировки с образованием $C_6H_5SO_2NHC_6H_3(NO_2)_2$-2′,4′ (**II**); третья $NO_2$-группа входит в ядро бензолсульфокислотной

части молекулы, вследствие чего получается 3-$NO_2C_6H_4SO_2NHC_6H_3(NO_2)_2$-2′,4′ (**III**). Аналогично из 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3SO_2NHC_6H_5$ (**IV**) синтезируют 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3SO_2NHC_6H_3(NO_2)_2$-2′,4′ (**V**), а из $C_6H_5SO_2N(CH_3)C_6H_2(NO_2)_3$-2,4,6 (**VI**) получают 3-$NO_2C_6H_4SO_2N(CH_3)C_6H_2(NO_2)_3$-2′,4′,6′ (**VII**). 63 *г* $(CH_3CO)_2O$ по каплям при < 10° вливают в 100 *г* $HNO_3$ (*d* 1,50), за ~1 час при 7—10° порциями прибавляют 0,1 моля **I**, размешивают 2 часа при ~20° (охлаждение), получают 53% **II**, т. пл. 112—114° (из сп.). Из фильтрата выделяют трудноразделимую смесь **II** с 2,4,6-$(NO_2)_3C_6H_2COOH$. К 0,01 моля **II** и 0,01 моля NaOH в 40 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 0,015 моля $CH_3J$, кипятят 10 час., выливают в 200 *мл* воды, прибавляют 4 *мл* 10%-ного NaOH, нагревают быстро до кипения, получают 50% $C_6H_5SO_2N(CH_3)C_6H_3(NO_2)_2$-2,4 (**VIII**), т. пл. 151° (из $CH_3COOH$). **VIII** получается также р-цией $C_6H_5SO_2N(CH_3)NH_2$ с 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3Cl$ (**IX**). 0,04 моля **II** при 20° понемногу прибавляют к 52 *г* $HNO_3$ (*d* 1,52), размешивают 3 часа, осторожно прибавляют 8 *мл* воды, оставляют на ~12 час., осадок промывают спиртом, получают ~40% **III**, т. пл. 210—211°. Аналогично получению **VIII** из **III** синтезируют 3-$NO_2C_6H_4SO_2N(CH_3)C_6H_3(NO_2)_2$-2′,4′, выход ~48%, т. пл. 182—183°, получаемый также р-цией 3-$NO_2C_6H_4SO_2NHCH_3$ (**X**) с **IX**. 0,1 моля **IV** постепенно прибавляют к 130 *г* $HNO_3$ (*d* 1,50) при 20—30°, нагревают 30 мин. при 60°, по охлаждении выливают в 1 *л* воды, выделяют 90% **V**, т. пл. 243° [из $(CH_3CO)_2O$ или ацетона]. Аналогично **V** нитрованием **VI** получают **VII**, выход 71%, т. пл. 229°. Тот же **VII** синтезируют р-цией **X** с 2,4,6-$(NO_2)_3C_6H_3Cl$.

В. Скородумов

**6Ж156. α-Инданон из β-пропиолактона.** Rinehart Kenneth L., Jr, Gustafson David H. α-indanone from β-propiolactone. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 10, 1836 (англ.).—Раствор 43,5 *г* β-пропиолактона в 100 *мл* $C_6H_6$ прибавляют за 45 мин. к смеси 300 *г* $AlCl_3$ и 400 *мл* абс. не содержащего тиофена $C_6H_6$, кипятят 18 час., выливают на смесь льда и HCl, извлекают эфиром и перегонкой выделяют α-инданон, выход 81%, т. кип. 84—85°/1,5 *мм*, температура плавления 40°; 2,4-динитрофенилгидразон, температура плавления 256,5—257,5°.

В. Беликов

**6Ж157. 2-аминобензилиндандионы-1,3.** Ванаг Г., Думпис Т., Зутере Л. «LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis. Изв. АН ЛатвССР», 1960, № 6, 73—80 (рез. лат.).—Восстановлением 2-*п*-диметил-(**Iа**) и 2-*п*-диэтиламинобензальиндандионов (**Iб**) посредством $Na_2S_2O_4$ получены 2-*п*-диметил-(**IIа**) и 2-*п*-диэтиламинобензилиндандионы (**IIб**). В этих условиях 2-*о*-нитробензальиндандион-1,3 (**Iв**) дает 2,3-(CO)-бензоиленхинолин (**III**), мета-изомер **Iв** (**Iг**) дает 2-*м*-аминобензилиндандион-1,3 (**IIв**), пара-изомер **Iв** (**Iд**) дает бисульфитное соединение 2-*п*-аминобензальиндандиона-1,3 (**Iе**) и немного 2-*п*-аминобензилиндандиона-1,3 (**IIг**). 0,02 моля **Iа**, 0,0286 моля $Na_2S_2O_4$, 60 *мл* спирта и 30 *мл* воды кипятят 3—4 часа и горячим фильтруют, получают **IIа**, т. пл. 143—145° (из 70%-ного сп.). Из фильтрата водой осаждают дополнительное кол-во в-ва, общий выход 44,5%. Аналогично из **Iб** получают **IIб**, выход 76,6%. Из **Iв** выход **III** 46%, т. пл. 172—173°. Р-р в 100 *мл* лед. $CH_3COOH$ сиропа, полученного из 0,02 моля **Iг** и 0,081 моля $Na_2S_2O_4$, кипятят 1,5 часа с 0,03 моля $C_6H_4(CO)_2O$, выход 2-*м*-фталимидобензилиндандиона-1,3 74,1%, т. пл. 262—263°. Из 0,02 моля **Iд** и 0,081 моля $Na_2S_2O_4$ получают 2,05 *г* бисульфитного соединения **Iд**, из которого кипячением с HCl 10 мин. выделяют **Iе**, т. пл. 252—255° (разл; из сп.). Из фильтрата выделяют 0,4 *г* **IIг**, т. пл. 158—160° (из воды). Из 0,01 моля **Iд** получают в-во состава ($C_{16}H_{13}O_2N$), для анализа его кипятят с $C_6H_6$. Упариванием фильтрата получают 0,36 *г* **IIг**. Р-р 2 *г* **IIа** в 40 *мл* $C_6H_6$ насыщают HCl-газом, осадок промывают абс. эфиром, выход **IIа** · HCl 2,1 *г*, т. пл. 187—188°. К горячему р-ру 0,02 моля индандиона-1,3 и 0,02 моля *п*-$(C_2H_5)_2NC_6H_4CHO$ в 30 *мл* спирта прибавляют 0,5 *мл* пиперидина, кипятят 15 мин. и к охлажд. р-ру прибавляют 1 *мл* лед. $CH_3COOH$, выход **Iб** 57,4%, т. пл. 147—149°. 0,005 моля **IIа**, 0,02 моля $NH_2OH \cdot HCl$, 0,02 моля $CH_3COONa$ и 30 *мл* спирта кипятят 4 часа, фильтрат разбавляют 200 *мл* воды. Выход диоксима **IIа** 1,4 *г*, т. пл. 194—196° (разл.; из сп.). Аналогично из **IIб** получают его диоксим, т. пл. 189—192° (из разл.; бзл.). Оксим **III**, выход 71,4%, т. пл. 255—257° (из бутанола)

И. Зайцев

**6Ж158. Взаимодействие 2-галоген-2-*п*-нитрофенилиндандиона-1,3 с алифатическими и гетероциклическими аминами.** Арен А., Озол Я., Ванаг Г. «LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР», 1960, № 6, 61—66 (рез. лат.).—При действии алифатич. и гетероциклич. аминов на 2-R-2-*п*-нитрофенилиндандион-1,3 [**I**, где R = Br (**Iа**), R = Cl] только в редких случаях удается выделить соответствующее **I** (R = = $NH_2$). Чаще наблюдается замена галоида на атом H с образованием исходного **I** (R = H) и его окисление в *бис-п*-нитрофенилиндандион (**II**). Енольные соли **I** (R = H) в качестве единственного продукта р-ции получены при действии **Iа** на $C_2H_5NH_2$ и в небольшом кол-ве на *цикло*-$C_6H_{11}NH_2$ и $(C_2H_5)_2NH$. Рассмотрен механизм р-ции. К р-ру 1,5 *г* **Iа** в 20 *мл* сухого диоксана прибавляют по каплям 0,9 *мл* пиперидина в 8 *мл* диоксана, выпадает $C_5H_{10}NH \cdot HBr$, фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в абс. эфире и р-р насыщают сухим HCl, выпадает **I** (R = пиперидил) · HCl, его обрабатывают разб. $NH_4OH$, выход **I** (R = пиперидил) 63%, т. пл. 124°. Аналогично из **Iа** получены (указаны исходный амин, полученное соединение, выход в %, т. пл. в °C): $C_5H_5N$, бромистый (2-*п*-нитрофенилиндандион-1,3-ил-2)-пиридиний, 53, 121; $(CH_3)_3N$, **II**, 97, 243; $C_2H_5NH_2$, **I** (R = $C_2H_5NH$), 94,5, 188—192, и **I** (R = = H), —, 209; *цикло*-$C_6H_{11}NH_2$, **II**, 73, 243—244, и **I** (R = H), —, 209; $(C_2H_5)_2NH$, **II**, ~40, —, и **I** [R = = $(C_2H_5)_2N$], 7,5, 117.

И. Зайцев

**6Ж159. Об электрофильном замещении бензциклобутена.** Horner Leopold, Schmelzer Hans-Georg, Thompson Betty. Zur elektrophilen Substitution des Benzocyclobutens. «Chem. Ber.», 1960, **93**, № 8, 1774—1781 (нем.).—Нитрованием бензциклобутена (**I**) получены 4-нитро-**I** (**II**) и β-(2-нитрофенил)-этилнитрат (**III**). Восстановление **III** с последующим ацетилированием приводит к образованию β-(2-ацетаминофенил)-этанола (**IV**). Полученный гидролизом **IV** соответствующий амин (**V**) циклизован в индолин (**VI**). Строение **II** и **III** подтверждено окислением до *п*-(**VII**) и *о*-$O_2NC_6H_4COOH$ (**VIII**) соответственно. При восстановлении **II** получен 4-амино-**I** (**IX**), который при дезаминировании дает **I**. Попытка гидролиза ацетата **IX** привела к образованию 3-(β-хлорэтил)-анилина (**X**). Из **IX** получен 4-окси-**I** (**XI**), окисленный в бензциклобутенхинон-3,4 (**XII**). С *о*-$(H_2N)_2C_6H_4$ **XII** дает 1,2-этиленфеназин (**XIII**), с $C_6H_5SO_2H$ дает 3 (или 4)-фенилсульфон-5,6-диокси-**I** (**XIV**), с 4,5-диметилпирогаллолом (**XV**) дает бензтрополонпроизводное (**XVIа**) · $H_2O$ или (**XVIб**). К 0,144 моля **I** при 20—25° прибавляют по каплям смесь 60 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,5) и 30 *мл* лед. $CH_3COOH$, выливают в воду, экстрагируют эфиром, экстракт упаривают, остаток перегоняют с паром, собирая 8 *л* дистиллята, дистиллят экстрагируют эфиром и получают **II**, выход 23—28%, т. заст. 17—18°, $n^{21}D$ 1,5800, и **III**, выход 16—20%, $n^{21}D$ 1,5460—1,5500. К кипящему р-ру 1 *г* $Na_2CO_3$ в 150 *мл* воды прибавляют 1 *г* **II** и порциями 8 *г* $KMnO_4$, кипятят 2 часа, обрабатывают обыч-

ным образом и получают **VII**, выход 70%. Аналогично из **III** получена **VIII**, выход 70%. К 1 *г* 5%-ного Pd/$Al_2O_3$ в 50 *мл* $CH_3OH$ прибавляют по каплям р-р 5 *г* **II** в 100 *мл* $CH_3OH$, по окончании гидрирования фильтруют, к р-ру добавляют 2 н. $H_2SO_4$, отгоняют $CH_3OH$ и по охлаждении получают сульфат **IX**, выход 43%, т. разл. 207—208°. Из водн. р-ра сульфата **IX** с $(CH_3CO)_2O$ и $CH_3COONa$ получен ацетат **IX**, выход ~100%, т. пл. 141—142° (из водн. $CH_3OH$). Аналогично из **III** получен **IV**, т. пл. 101—102° (из бзл.). По описанному ранее методу (Bennet G. M., Hafez M. M., J. Chem. Soc., 1941, 287) из **V** получен **VI**; *n*-тозил-**VI**, т. пл. 98—99°; ацетат, т. пл. 103°; бензолсульфонил-**VI**, т. пл. 131°. Кипятят 2 часа 2,8 *г* ацетата **IX** в 40 *мл* конц. HCl, к р-ру добавляют щелочь, экстрагируют эфиром и получают **X**; ацетат, т. пл. 84—85°. Диазотируют 1,5 *г* **IX**, р-р восстанавливают 40-кратным молярным кол-вом 50%-ного $NaH_2PO_2$ и получают **I**. Р-р 2,6 *г* **IX** в 10 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 40 *мл* воды диазотируют при 0—5°, р-р нагревают до окончания выделения $N_2$ при 40—50°, перегоняют с паром, дистиллят экстрагируют эфиром и получают **XI**, выход ~50%; *n*-нитробензоат, т. пл. 117—118° (из $CH_3OH$). К р-ру 1 *г* **IX** в 40 *мл* ацетона прибавляют порциями при 5° р-р 6,25 *г* соли Фреми в 350 *мл* воды и 80 *мл* 1/6 *M* $KH_2PO_4$, через 0,5 часа (0°) экстрагируют $CHCl_3$ и получают **XII**, выход 11—12%, т. разл. 139—140°. К р-ру 50 *мг* **XII** и 40 *мг* *o*-$(H_2N)_2C_6H_4$ в 1—2 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 1 каплю лед. $CH_3COOH$, через 24 часа (~20°) экстрагируют $CHCl_3$, хроматографируют на $Al_2O_3$ и получают (из желтой зоны) **XIII**, выход 57%, т. пл. 223—224°. Суспензию 30 *мг* **XII** в эфире смешивают с молярным кол-вом $C_6H_5SO_2H$, р-р упаривают досуха и получают **XIV**, выход ~100%, т. пл. 185—195° (разл.; из водн. $CH_3OH$). К р-ру 29 *мг* **XII** и 17 *мг* **XV** в 3 *мл* диоксана добавляют ~15 *мл* воды и немного р-ра соды и получают **XVI**, выход 43%, т. пл. 195—208° (разл.; из водн. диоксана). Р. Журин

**6Ж160. Азометинимины — новый класс внутриионных соединений.** Huisgen Rolf, Fleischmann Rudolf, Eckell Albrecht. Azomethinimine, eine neue Klasse zwitterionischer Verbindungen. «Tetrahedron Letters», 1960, № 12, 1—4 (нем.).—Взаимодействием молярных кол-в *анти-n*-хлор, -бром- и -нитродиазоцианидов с диазофлуореном в $(CH_2Cl)_2$ или ацетоне при 20° получен новый класс внутриионных соединений — соответствующие азометинимины: (**Iа**), выход 93%, т. пл. 192—193° (разл.), (**Iб**), выход 90%, т. пл. 195—197° (разл.), и (**Iв**), выход 85%, т. пл. 209° (разл.). Строение **Iа—в** подтверждено хим. превраще-

$n$-$RC_6H_4N^{+}$–$N^{-}CN$

I а R = Cl
б R = $B_2$
в R = $NO_2$

ниями и данными УФ- и ИК-спектров. Ароматич. диазоцианиды с $(C_6H_5)_2CN_2$ также дают в-ва типа **I**, выход 81—89%. Из **Iа** и 2,4-динитрофенилгидразина получен 2,4-динитрофенилгидразон флуоренона (**II**), выход 100%. Гидролизом **Iа** в $CH_3COOH$ + HCl (10 : 1) при 25° получен **II**, выход 88%. При восстановлении $NaBH_4$ в спирте **Iа** дает *n*-хлоранил **II**, выход 54%; при восстановлении $H_2$ над Pt в этилацетате получен 9-*n*-хлоранилино-**II**, выход 87%. Взаимодействием $(C_6H_5)_2C{=}N^{+}(NC^{-}N)C_6H_4Cl$-*n* с $C_6H_5NHNH_2$ получены $(C_6H_5)_2C{=}NNHC_6H_5$, выход 84%, и *n*-$ClC_6H_4NHNHCONH_2$, выход 64%. Р. Журин

**6Ж161. Синтез 1-бензилнафталинов.** Hussein A. Fahim, Abdallah M. Fleifel, Fawzia Fahim, Mrs. Syntheses of 1-benzylnaphthalenes. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 1040—1041 (англ.).—Замещенные 1-бензилнафталины (**I**) синтезированы взаимодействием $C_6H_5CH_2MgCl$ с замещ. α-тетралонами (**II**) с последующим дегидрированием полученных 1-бензил-3,4-дигидронафталинов (**III**). К $C_6H_5CH_2MgCl$ (из 0,3 моля $C_6H_5CH_2Cl$, 1,2 *г-атома* Mg и 30 *мл* сухого эфира) прибавляют р-р 0,1 моля **II** в 25 *мл* сухого $C_6H_6$, кипятят 3—5 час., разлагают разб. $H_2SO_4$, экстрагируют эфиром и получают **III**. Нагревают 1 *г* **III** с 0,3 *г* S 5 час. при 205—210°, экстрагируют эфиром и получают **I**. Получены следующие в-ва (указаны заместители в **III**, выход **III** в %, т. кип. в °С/*мм*, выход соответствующего **I** в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): H, 70, 181—183/8, 50, 200—202/8, 58; 7-$CH_3$, 51, 190—192/8, 47, 208—210/10, 58—59; 7-$OCH_3$, 45, 180—183/10, 82, 200—210/10, 56—57; 7-Br, 65, 218—220/10, 30, 226—227/10, 109—110; 6,7-$(CH_3)_2$, 48, 200—202/10, 70, 210—212/10, 78—79; 2,7-$(CH_3)_2$, 55, 200—203/10 75, 208—210/10, 96—97; 6,7-$(CHO_3)_2$, 65, 206—207/10, 80, 245—247/10, 94—95. Р. Журин

**6Ж162. Восстановление в жидком аммиаке. XIII. Восстановление и восстановительное метилирование 2-метил- и 1,2,3-триметилнафталинов; изопропилирование нафталина.** Hückel Walter, Cramer Rolf. Reduktionen in flüssigem Ammoniak. XIII. Reduktion und reduzierende Methylierung von 2-Methyl- und 1,2,3-Trimethyl-naphthalin; Isopropylierung des Naphthalins. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 630, № 1-3, 89—104 (нем.).—Восстановлением 2-метилнафталина (**I**) с помощью Na в жидком $NH_3$ (**II**) получена смесь $\Delta^1$-(**III**) и $\Delta^2$-дигидро-2-метилнафталинов (**IV**) с преобладанием **III**. В случае восстановления **I** Na в **II** и $CH_3OH$ получен лишь **IV**, а с большим избытком Na получен 2-метилизотетралин (**V**). Взаимодействие **I** с Na и $CH_3Br$ в **II** приводит к образованию дигидро-1,2,3-триметилнафталина (**VI**), который превращен в 1,2,3,4-тетраметилтетралин (**VII**). Строение **VI** и **VII** подтверждено дегидрированием в 1,2,3-три-(**VIII**) и 1,2,3,4-тетраметилнафталины (**IX**) соответственно. Восстановление **VIII** в **II** приводит к образованию изомера **VI** (**X**), который с $CH_3Br$ дает $\Delta^1$-дигидропентаметилнафталин (**XI**), в котором все $CH_3$-группы находятся в одном ядре. Восстановительным изопропилированием нафталина (**XII**) получен 1,4-диизопропил-$\Delta^2$-дигидронафталин (**XIII**), дегидрированный в 1,4-диизопропилнафталин (**XIV**). Восстанавливают 30 *г* **I** в 500 *мл* спирта с помощью 35 *г* Na, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, экстракт упаривают, остаток перегоняют в вакууме, дистиллят растворяют в 50 *мл* эфира, встряхивают 24 часа с 67,5 *г* $Hg(OCOCH_3)_2$ в 450 *мл* воды и несколькими каплями лед. $CH_3COOH$, осадок экстрагируют $C_6H_6$ и из экстракта получают **IV** · $Hg(OCOCH_3)_2$ (**IVа**), выход 27,8 *г*, т. пл. 146°. Нагревают **IVа** с 240 *мл* 25%-ной HCl и получают **IV**, т. кип. 103°/12 *мм*, 106—107°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5527, $d_4^{20}$ 0,9785. Маточный р-р после отделения **IVа** экстрагируют петр. эфиром и после хроматографирования на $Al_2O_3$ получают **III**, выход 15 *г*, т. кип. 105—106°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5720, $d_4^{20}$ 0,9743. К р-ру 6,9 *г* Na в 200 *мл* **II** при —75° в токе $N_2$ прибавляют по каплям р-р 21,45 *г* **I** в 150 *мл* эфира, размешивают 50 мин., разлагают 18 *г* $NH_4Cl$, упаривают $NH_3$, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, эфирный р-р обрабатывают, как указано выше, и получают **III**, выход 85%, дибромид, т. пл. 34° (из $CH_3OH$), и **IV**, выход 8,5%. Аналогично из 14,4 *г* **III** (—60°, 5 мин.) получают 1,2,3,4-тетрагидро-2-метилнафталин, выход 10 *г*, т. кип. 98—100°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,5370, $d_4^{20}$ 0,9591; из 17 *г* **VIII** (—62°, 4 часа) получают **X**, выход 14,5 *г*, т. кип. 113—116°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,5818, $d_4^{20}$ 0,9792. К суспензии 10 *г* **I** в 50 *мл* эфира, 12,5 *г* $CH_3OH$ и 300 *мл* **II** прибавляют при —60° 4,7 *г* Na, через 1,5 часа обрабатывают обычным способом и получают **IV**. Аналогично, применяя 15 *г* Na (4 часа), получают **V**, т. пл. 21° (из $CH_3OH$), $n^{25}D$ 1,5276, $d_4^{25}$ 0,9591; **V** · $2Hg(OCOCH_3)_2$, т. пл. 128° (из бзл.). К красному р-ру, полученному из 14,2 *г* **I** и 4,6 *г* Na в 100 *мл* эфира и 200 *мл* **II**, прибавляют за 1 час 19 *г* $CH_3Br$ (т-ра ниже т-ры кипения $NH_3$), упаривают $NH_3$, экстрагируют эфиром и получают **VI**, выход 12 *г*, т. кип. 142—149°/64 *мм*, т. пл. 4—5°, $n^{20}D$ 1,5861, $d_4^{20}$ 0,9704. Ана-

логично из 26 *г* VI (—63°, 1 час) получают **VII**, выход 23 *г*, т. кип. 133—136°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5321, $d_4^{20}$ 0,9426; из 17 *г* VIII [—63—(—40)°, 4 часа] получают **XI**, выход 7,5 *г*, т. кип. 106—110°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5759, $d_4^{20}$ 0,9752. Нагревают 5 *г* VI с 30%-ным Pd-асбестом в токе $N_2$ 24 часа при 240—260°, экстрагируют эфиром и хроматографированием экстракта на $Al_2O_3$ получают **VIII**, выход 4,6 *г*, т. пл. 28,4° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 141° (из сп.). Аналогично из 5 *г* **VII** получают **IX**, выход 0,5 *г*, т. пл. 47° (из петр. эф.), и из 5 *г* **XIII** (5 час., 280—300°) получают **XIV**, выход 3,5 *г*, т. кип. 272—274°/735 *мм*, 158—160°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5781, $d_4^{20}$ 1,0073. К р-ру 25,5 *г* XII, 150 *мл* эфира и 9,2 *г* Na в 300 *мл* II добавляют порциями 49,2 *г* *изо*-$C_3H_7Br$ [—60—(—40)°], через 2 часа упаривают $NH_3$, остаток разбавляют водой, экстрагируют эфиром и получают **XIII**, выход 23 *г*, т. кип. 155—159°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5302, $d_4^{20}$ 0,9451; дибромид, т. пл. 69° (из $CH_3OH$). Р-р 4,7 *г* 1,4-дибромнафталина и 4 *г* *изо*-$C_3H_7Br$ в 5 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям к 1,5 *г* Na в эфире, кипятят 4 часа, через ~16 час. (~20°) разбавляют $CH_3OH$ и водой, экстрагируют эфиром и получают **XIV**, выход 2,9 *г*. Кипятят 7 дней 5 *г* **XIV** в 50 *мл* 5%-ной $HNO_3$, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, экстракт извлекают р-ром $NaHCO_3$, щел. р-р подкисляют $H_2SO_4$, экстрагируют эфиром и получают нафталиндикарбоновую-1,4 к-ту, выход 0,3 *г*, т. пл. 322° (из водн. $CH_3COOH$); диметиловый эфир, т. пл. 64° (из лед. $CH_3COOH$). К р-ру 50 *г* Na в 400 *мл* II при —60° прибавляют 2,5 *г* дурола в 50 *мл* толуола и 50 *мл* $CH_3OH$, нагревают до —35°, добавляют $CH_3OH$ до обесцвечивания р-ра, упаривают р-ритель, полученную смесь подвергают повторному восстановлению, отгоняют дигидротолуол и из остатка по охлаждении получают 3,6-дигидродурол, выход 0,2 *г*, т. пл. 61,9—62,2° (из эф.). Нагревают 50 час. при ~100° 2 *г* **III** с дымящей $HNO_3$ и получают фталевую к-ту. Через р-р 4 *г* **III** в 50 *мл* $CH_3OH$ при —15° медленно пропускают 3%-ный $O_3$ в $O_2$ до поглощения 1,3 *г* $O_3$, разлагают 70 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ и 30 *мл* 2 н. NaOH, подкисляют $H_2SO_4$, экстрагируют эфиром и получают карбоновую к-ту $C_{11}H_{12}O_3$, т. пл. 105° (из воды). Приведены и обсуждаются УФ-спектры синтезированных углеводородов. Сообщение XII см. РЖХим, 1959, № 2, 4584. Р. Журин

**6Ж163. Исследование влияния молекулярного строения на оптические свойства сульфонильных соединений. II. Об оптическиактивных 1,4-метокси-нафталинсульфинилуксусных кислот.** Janczewski Marian, Bartnik Teresa. Studia nad wpływem budowy cząsteczkowej na własnosci optyczne układów sulfotlenkowych. II. Kwasy 1,4-metoksynaftylosulfinylooctowe. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 333—336 (польск.; рез. нем.).—С целью изучения оптич. свойств и их зависимости от структуры молекулы синтезированы оптич. изомеры 4-метоксинафталинсульфинилуксусной к-ты (I). Из 1-метоксинафталина и $ClSO_3H$ в $CHCl_3$ получают 4-метоксинафталинсульфохлорид (II), т. пл. 98—99° (из $CH_3COOH$). Восстановлением **II** ($SnCl_2$ в $CH_3COOH$, насыщенной HCl, или лучше Zn в нейтральной, затем в кислой среде) синтезируют 1-метокси-4-меркаптонафталин (III); ацетильное производное, т. пл. 109—110° (из $CH_3COOH$); 2′,4′-динитрофенильное производное, т. пл. 190—191° (из пиридина-сп.). При восстановлении **II** металлич. Zn в первую фазу образуется *n*-метоксинафталинсульфиновая к-та (IV), т. пл. 80—82°, которую с хорошим выходом получают действием $Na_2SO_3$ на **II** по ранее описанному методу (РЖХим, 1954, № 19, 42941). Взаимодействием Na-соли **IV** с $CH_3J$ в $CH_3OH$ синтезируют 4-метоксинафтилметилсульфон, т. пл. 124—125° (из $CH_3OH$). Аналогично получают 4-метоксинафтилбензилсульфон, т. пл. 128,5° (из сп.). При нагревании III с $CH_2ClCOONa$ в щел. среде образуется 4-метоксинафталинтиогликолевая к-та (V), т. пл. 113—114° (из $CH_3COOH$); амид, т. пл. 136° (из воды). Окислением **V** $H_2O_2$ в $CH_3COOH$ при ~20° получают I, т. пл. 161—162° (из сп.); проведение той же р-ции при 100° с избытком окислителя дает 4-метоксинафталинсульфонилуксусную к-ту, т. пл. 155° (из $CH_3COOH$). *Рац*-I расщепляют при помощи кристаллизации бруциновой соли, т. пл. 138° (из влажного ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —153° (*c* 0,72; сп.), и стрихниновой соли, т. пл. 146—148° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +130° (*c* 0,6; сп.). Из бруциновой соли выделяют (—)-I, т. пл. 126°, $[\alpha]^{20}D$ —368,75° (*c* 0,4; сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 16, 65425. В. Скородумов

**6Ж164. О новых производных антрахинона с ангулярно расположенными группами.** Jermanowska Z., Kaczmarek J. O nowej pochodnej antrachinonu z grupami angularnymi. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 341—343 (польск.; рез. англ.).—С помощью р-ции Дильса — Альдера между 2-метил-3-оксинафтохиноном-1,4 (I) и диметилбутадиеном (II) получен 4а-окси-2,3,9а-триметил-1,4,4а,9а-тетрагидроантрахинон (III), окислением которого синтезирована 4а-окси-1,4,4а,9а-тетрагидроантрахинонтрикарбоновая-2,3,9а к-та (IV). К 0,94 *г* I в 5,5 *мл* спирта прибавляют 1,64 *г* **II**, нагревают 4 часа при 190°, выпаривают досуха, извлекают 2%-ным $Na_2CO_3$, из остатка выделяют 51,1% **III**, т. пл. 96—97° (из разб. сп.); ацетильное производное (1 час, нагреванием при ~100° 0,2 *г* **III** с 2 *мл* $CH_3COCl$, выход 0,05 *г*), т. пл. 125—126,5° (из сп.). К 0,83 *г* **III** в 30 *мл* воды при ~20° прибавляют порциями $KMnO_4$, фильтрат подкисляют, выпаривают досуха, извлекают водой, из остатка выделяют 0,05 *г* **IV**, т. пл. 197—198° (из бзл.-ацетона). В. Скородумов

**6Ж165. Исследование пероксисоединений. V. Введение *трет*-бутоксигруппы в тетрагидрофуран.** Lawesson Sven-Olov, Berglund Curt, Grönwall Susanne. Studies on peroxy compounds. V. The introduction of the *t*-bytoxy group into tetrahydrofuran. «Acta chem. scand.», 1960, **14**, № 4, 944 (англ.).—В процессе изучения р-ции Караша-Сосновского (см. РЖХим, 1958, № 16, 53834; 1960, № 23, 92225) применительно к простым эфирам установлено, что при взаимодействии $C_6H_5CO_3C(CH_3)_3$ с тетрагирофураном (I) образуется 2-*трет*-бутокси-I, т. кип. 127°, $n^{20}D$ 1,4194. В этих же условиях 1,4-диоксан и ди-*н*-бутиловый эфир образуют 2-бензоилоксидиоксан-1,4, т. пл. 51—52°, и 2-бензоилокси-ди-*н*-бутиловый эфир, т. кип. 97—98°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4837. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 20, 81031. Л. Виноград

**6Ж166. Получение 2,5-фурандикарбоновой кислоты и ее диметилового эфира из фурфурола.** Лутковa В. И., Шмагина Н. Н. «Пласт. массы», 1960, № 4, 56—57.—Описано получение из фурфурола (I) фурандикарбоновой-2,5 к-ты (II) и ее диметилового эфира (III) по схеме: I → фуранкарбоновая-2 к-та (IV) → бутиловый эфир IV (V) → бутиловый эфир 5-хлорметил-IV (VI) → II → III. К горячему р-ру (80—90°) 34,5 *г* NaOH в 600 *мл* воды добавляют горячий р-р 100 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 400 *мл* воды, кипятят 10—15 мин., промывают декантацией, отфильтровывают, выдерживают осадок 1,5—2 часа с 40 *мл* $NH_4OH$ и после отмывки и сушки (110—120°, 6 час.) получают CuO-катализатор. К 8 *г* CuO и 3,6 *г* NaOH в 300 *мл* воды добавляют 2 *мл* 1%-ного р-ра $AgNO_3$ в 12 *мл* воды, пропускают воздух и при 30° прибавляют по каплям 24 *мл* **I** и 14,4 *г* NaOH несколькими порциями, отфильтровывают осадок, упаривают фильтрат и подкислением 50%-ной $H_2SO_4$ получают **IV**, выход 75—78%, т. пл. 131°. К р-ру NaClO (из 200 *мл* 25%-ного NaOH и 36 *г* $Cl_2$) при 5—10° прибавляют в течение 1 часа 40 *г* **I**, выдерживают при 30—40° 2 часа и после подкисления отделяют **IV**, выход 78%. Смесь 200 *г* **IV**, 200 *г* $C_4H_9OH$ и 5 *мл* конц. $H_2SO_4$ нагревают 2 часа, отгоняя воду, и получают **V**, выход 95,4—95,7%, т. кип. 122—123°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4715, $d_{20}^{20}$ 1,0565. Через р-р 500 *г* **V**, 90 *г* параформа и 102 *г* $ZnCl_2$ в 1500 *мл* $CCl_4$ при 20° пропускают в течение 4 час. сухой HCl-газ и выделяют **VI**, выход 89,5%, т. кип. 132—

140°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4990, $d_{20}^{20}$ 1,159. К 600 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,36) при 60° добавляют в течение 1 часа по каплям 100 *г* **VI**, нагревают (~100°, 2 часа), отгоняют воду и по охлаждении получают **II**, выход 80%, т. пл. ~320° (из воды). Смесь 50 *г* **II**, 14 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 250 *мл* $CH_3OH$ кипятят 4—5 час., охлаждают и отделяют **III**, выход 80%, т. пл. 106°.

С. Суминов

**6Ж167. Синтез 3,4-метилендиоксифениловых эфиров и синергизм их действия.** Ohno Minoru, Hamada Masayuki, Takahara Hirokazu. Synthesis of 3,4-methylenedioxyphenyl ethers and their synergistic activities. «Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.», 1960, 38, № 1, 34—39 (англ.).—В поисках новых синергистов пиретриноидов получен ряд 3,4-метилендиоксифениловых эфиров (**I**, где **а** X = O, R = 2-$C_4H_7O$; **б** X = $=OCH_2$, R = 2-$C_4H_7O$; **в** $X_2$ = $CH_2O$, R = 2-$C_4H_7O$; **г** X = $=CH_2OCH_2$, R = 2-$C_4H_7O$; **д** X = $CH_2OCH_2$, R = 3,4-метилендиоксифенил) и 2-(3[1],4[1]-метилендиоксифенил)-тетрагидрофуран (**Iе**). К р-ру 91 *г* 34%-ной $CH_3CO_3H$ (из 50 *г* лед. $CH_3COOH$, 45 *г* 88%-ной $H_2O_2$ и 0,55 *мл* конц. $H_2SO_4$) при 35—40° добавляют за 6 час. 135 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 108 *г* $CH_3COOH$, через 16 час. (25°) вводят 2,8 *г* $CH_3COONa$ и 1,6 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и полученную смесь прибавляют по каплям 7 час. к р-ру 125 *г* пипероналя в 650 *мл* $CH_3COOH$ (т-ра 30—40°), через 12 час. перегонкой выделяют 115 *г* в-ва (т. кип. 135°/5 *мм*), выдерживают при 25° 3 часа с 76 *г* KOH в 684 *мл* $CH_3OH$, добавляют 66 *г* $CH_3COOH$, отгоняют р-ритель, остаток экстрагируют $C_2H_4Cl_2$ и перегнокой получают 3,4-метилендиоксифенол (**II**), выход 65%, т. кип. 113—116°/2 *мм*, т. пл. 62° (из $C_6H_5CH_3$). Смесь 125 *г* 2,3-дихлортетрагидрофурана, 83 *г* CuCN и 130 *мл* ксилола нагревают 3 часа при 140° и получают 2-циан-3-хлортетрагидрофуран (**III**), выход 63%, т. кип. 79—93°/14 *мм*. 30 *мл* конц. HCl (к-ты) добавляют по каплям к 30 *г* **III**, экстрагируют эфиром и получают 3-хлортетрагидрофуранкарбоновую-2 к-ту (**IIIа**), выход 76%, т. пл. 92° (из бзл.). 20 *г* **IIIа** нагревают со 150 *мл* 2 н. KOH в колбе Кляйзена и повторной перегонкой получают 2,3-дигидрофуран (**IV**), выход 84%, т. кип. 54—55°. К смеси 1,4 *г* **IV** и нескольких капель конц. HCl (к-ты) добавляют постепенно 2,7 *г* **II**, нейтрализуют KOH и получают **Iа**, выход 70%, т. кип. 127°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5395. К р-ру 1,38 *г* **II** в 5 *мл* 10%-ного $CH_3ONa$ в $CH_3OH$ прибавляют 1,3 *г* тетрагидрофурфурилхлорида, нагревают в запаянной трубке при 160° 3 часа, экстрагируют эфиром и получают **Iб**, выход 27%, т. кип. 143—144°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5379. К смеси 1,4 *г* **IV** и 3 *г* пиперонилового спирта (**V**) добавляют несколько капель конц. HCl (к-ты) и получают **Iв**, выход 86%, т. кип. 133—135°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5286. К р-ру 1,2 *г* Na в 10 *г* тетрагидрофурфурилового спирта добавляют 15 *г* пиперонилбромида, кипятят 2 часа, выливают в воду, экстрагируют эфиром и получают **Iг**, выход 68%, т. кип. 142—143°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5275. 2,6 *г* **V**, 2 *г* пиперонилхлорида и 1,8 *г* твердой KOH нагревают при 200° 3 часа, экстрагируют эфиром и перегонкой получают **Iд**, выход 78%, т. кип. 189—192°/0,5 *мм*, т. пл. 41° (из хлф.). Смесь 120 *г* сафрола и 50 *г* параформальдегида нагревают в автоклаве при 200—230° 4 часа и получают 3-пиперонилиденпропанол (**VI**), выход 23%, т. кип. 150—170°/5 *мм*, т. пл. 59° (из $CCl_4$). Сухой HCl-газ пропускают 3 часа через эфирный р-р 7 *г* **VI**, удаляют избыток HCl-газа, полученную смесь добавляют постепенно к 80 *мл* 13%-ного спирт. р-ра KOH, отфильтровывают, отгоняют р-ритель, экстрагируют эфиром и перегонкой получают **Iе**, выход **61%, т. кип. 115—117°/1,5 *мм*, $n^{25}D$** 1,5470. **I** показывают заметный синергизм с пиретринами и аллетринами по отношению к *Musca domestica vicina* Macq. (приводятся результаты испытаний). **Iа** и **Iе** эффективнее пиперонилбутоксида соответственно в 1,48 и 1,26 раза.

С. Суминов

**6Ж168. Продукты гидратации фенилдиаллилацетамида.** Bobrański Bogusław, Wojtowski Ryszard. The hydration products of phenyl-diallylacetamide. «Dissert. pharmac. PAN», 1960, 12, № 1, 11—18 (англ.; рез. польск., русск.).—С целью изучения влияния гидратации аллилсодержащих в-в на фармакологич. свойства (см. РЖХим, 1957, № 6, 19217) осуществлен синтез фенилдиаллилацетонитрила (**I**) и -ацетамида (**II**). Конц. $H_2SO_4$ в зависимости от времени р-ции гидратирует один или оба аллильных радикала в **I** и приводит к образованию смеси 4-аллил- и 4-(β-оксипропил)-2-метил-4-фенилтетрагидрофуранонов-5 (**III—IV**). Выделен один из промежуточных продуктов — 4-аллил-2-метил-4-фенилпирролидон-5 (**V**), легко превращающийся в **III**. При действии на **II** $H_3PO_4$ образуются только **III** и **V**. Строение **III** и **IV** подтверждается окислением до 2-метил-4-фенил-4-ацетонилтетрагидрофуранона-5 (**VI**). К р-ру 117 *г* $C_6H_5CH_2CN$ в 600 *мл* абс. эфира добавляют за 2 часа 80 *г* $NaNH_2$, кипятят 3 часа, вводят по каплям за 3 часа 250 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$, кипятят еще 1 час, фильтруют и перегонкой получают **I**, выход 110 *г*, т. кип. 147°/15 *мм*. Смесь 30 *г* **I** и 20 *г* KOH в 20 *мл* спирта кипятят до образования р-ра (~6 час.), выливают в воду и по охлаждении отделяют **II**, т. пл. 75° (из петр. эф.). Смесь 10 *г* **II** и 70 *г* 85%-ной $H_3PO_4$ нагревают при ~100° 2 часа, выливают в 220 *мл* воды, нагревают 4 часа, экстрагируют эфиром и получают **III**, выход 8 *г*, т. кип. 146°/3 *мм*, т. пл. 33°. При кипячении 30 мин. 1 *г* **III** в 10 *мл* спирт. NaOH получена Na-соль фенилаллил-(β-оксипропил)-уксусной к-ты. 10 *г* **II** в 60 *г* $H_2SO_4$ выдерживают при −2° 6 час., выливают на лед, нагревают (~100°) 4 часа, экстрагируют эфиром, к эфирному р-ру добавляют по каплям петр. эфир и получают **IV**, выход 30%, т. пл. 127° (из водн. $CH_3OH$); из маточных р-ров после упаривания выделяют **III**. 0,5 *г* **IV**, 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,1 *г* $CH_3COONa$ кипятят 40 мин., выливают в воду, экстрагируют эфиром и получают ацетат **IV**, масло. Действием 5 *мл* сухого $C_5H_5N$ и 0,5 *мл* $C_6H_5COCl$ на **IV** (65°) получают бензоат **IV**. Аналогично получен 3,5-динитробензоат, т. пл. 163° (из $CH_3OH$). К кипящему р-ру 5 *г* **IV** в 500 *мл* 10%-ной $H_2SO_4$ добавляют 3 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 100 *мл* воды, через 30 мин. охлаждают, экстрагируют эфиром и получают **VI**, выход 3,5 *г*, масло; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 157° (из сп.). К 70 *г* 85%-ной $H_3PO_4$ добавляют 10 *г* **II**, нагревают (~100°) 1,5 часа, выливают в смесь 100 *г* $Na_2CO_3$ и 200 *мл* воды, нагревают 0,5 часа при ~100°, экстрагируют эфиром, эфир упаривают, к осадку добавляют 50 *мл* 80%-ного спирта и 3 *г* NaOH, нагревают до кипения, по охлаждении экстрагируют эфиром и получают **V**, выход 6 *г*, т. кип. 132°/3 *мм*. Из щел. р-ра подкислением разб. $H_2SO_4$ и экстракцией эфиром получают **III**, выход 1,5 *г*. К 0,05266 *г* **V** прибавляют 10 *мл* воды и 2 *мл* конц. $H_2SO_4$, нагревают (~100°) 2 часа, экстрагируют эфиром и получают **III**. В малых дозах **III** увеличивает эффект других снотворных в-в на 100—1700%; мало токсичен.

С. Суминов

**6Ж169. О некоторых новых производных тиомочевины. Фуроил- и бензоилтиомочевина.** Гах И. Г., Назарова З. Н. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2183—2186.—С целью получения в-в с противотуберкулезной активностью получены RCONHCSNHR′ (**Iа—ж**, где **а** R = $C_6H_5$, R′$C_6H_4CH_3$-*п*; **б** R = $C_6H_5$, R′ = $C_6H_4OCH_3$-*п*; **в** R = α-фурил, R′ = $C_6H_4CH_3$-*п*; **г** R = α-фурил, R′ = $C_6H_4OCH_3$-*п*; **д** R = α-фурил, R′ = $C_6H_4Cl$-*п*; **е** R = 5-бром-α-фурил, R′ = $C_6H_4OCH_3$-*п*; **ж** R = 5-бром-α-фурил, R′ = $C_6H_4Cl$-*п*). **Iа—ж** синтезируют из соответствующих RCOCl через RCONCS. 11,1 *г* пирослизевой к-ты нагревают 4 часа при ~100° с 8 *г* $PCl_5$ и получают хлорангидрид, выход 66%, т. кип. 72°/25 *мм*. К RCOCl прибавля-

ют эквимолярное кол-во р-ра $NH_4SCN$ **или** NaSCN в ацетоне, кипятят 10 мин., затем приливают р-р $R'NH_2$ в ацетоне, кипятят 15 мин., промывают водой и спиртом и получают **Iа—ж**, выход 40—70% (приведены **I** и т. пл. в °): Iа, 156—157 (из ацетона): **б**, 146—147 (из сп. и ацетона); **в**, 124—125 (из сп.); **г**, 114—115 (из сп.); **д**, 128—129 (из $CH_3COOH$ и сп.); **е**, 141—142 (из ацетона); **ж**, 164—165 (из ацетона). При получении **Iе** смесь кипятят 1 час и получают [—SC=CHCH=C(O)CONHC-$SNHC_6H_4OCH_3$]$_2$, т. пл. 135—136° (из сп.). **Iа, в** кипятят с 10%-ным NaOH и получают толилтиомочевину, т. пл. 180°.
Л. Виноград

**6Ж170. Нитрофураны.** B a t t i s t o n i M. V. I nitrofurani. «Boll. chim. farmac.», 1960, **99**, № 8, 528—534 (итал.).—Краткий обзор хим. и биологич. свойств нитрофуразона, нитрофурантоина, фуразолидона и фуральтадона. Библ. 27 назв.
Д. Витковский

**6Ж171. Заметка о получении некоторых аналогов халкона. (Синтез и свойства нитрооксихалконов, III).** S z é l l T a m a s. Notiz über die Herstellung einiger Chalkon-Analoga (Synthese und Eigenschaften von Nitrohydroxy-chalkonen, III). «Chem. Ber.», 1960, **93**, № 8, 1928—1929 (нем.).—Конденсацией нитрооксиацетофенонов (I ацетофенон) с фурфуролом (**II**) и коричным альдегидом (**III**) получен ряд халконов, не обладающих способностью к полимеризации. К р-ру 2 ммолей 5-нитро-2-окси-I (**IV**) в 20 *мл* 1 н. NaOH при 20° добавляют 4 ммоля **II**, содержащего 7% воды, через 15 мин. отделяют Na-соль и действием 15 *мл* 2 н. $H_2SO_4$ при 60° получают 5-нитро-2-окси-*w*-фурфурилиден-**I**, выход 100%, т. пл. 142—143° (из сп.-этилацетата). Аналогично получают 4-нитро-2-окси-, выход 91%, т. пл. 179—180°, и 3-нитро-4-окси-*w*-фурфурилиден-I, выход 87%, т. пл. 147—148°. Смесь 1 ммоля **IV** и 1 ммоля **III** в 5 *мл* 2 н. NaOH выдерживают 2—3 мин. при 60° и 3,5 часа при 20° и выделяют, как указано выше, 5-нитро-2-окси-*w*-циннамилиден-I, выход 51%, т. пл. 209—210° (из этилацетата). Аналогично (в р-ре 20 *мл* 1 н. NaOH и 30 *мл* воды) получают 4-нитро-2-окси-*w*-циннамилиден-**I**, выход 91%, т. пл. 233—234° (из этилацетата), (1 час. 70°) 3-нитро-4-окси-*w*-циннамилиден-**I**, т. пл. 154—155° (из этилацетата), и 2-нитро-5-окси-*w*-циннамилиден-I, выход 51%, т. пл. 202—203° (из сп.-этилацетата). Сообщение II см. РЖХим, 1959, № 24, 86570.
С. Суминов

**6Ж172. Исследования в ряду бензофурана. Применение щелочного расщепления 2-этил-3-ацилбензофуранов для получения новых бензофурановых соединений, замещенных в положении 2.** B i s a g n i E m i l e, R o y e r R e n é. Recherches sur le benzofuranne. Application de la dégradation alcaline des éthyl-2 acyl-3 benzofurannes à la préparation de nouveaux composés benzofuranniques substitués en position 2. «C. r. Acad. sci.», 1960, **250**, № 20, 3339—3341 (франц.).—В продолжение работы авторов (РЖХим, 1961, 1Ж170) щел. расщеплением 3-RCO-2-этилбензофуранов [I; здесь и далее **а** R = = $(CH_2)_2COOH$, **б** R = $(CH_2)_3C_6H_5$, **в** R = $C_6H_3(OCH_3)_2$-2,5, **г** R = тиенил-2] осуществлен синтез ряда соответствующих 2-R-замещ. бензофурана (**IIа—г**). При обработке **Iб—г** выделены фенилмасляная (**III**), 2,5-диметоксибензойная (**IV**) и α-тиофенокарбоновая (**V**) к-ты, являющиеся вторым продуктом гидролиза, и промежуточный 2-оксибензил-2′-тиенилкетон (**VI**). Побочным продуктом является 2-этилбензофуран (**IIд**). Расщепление I (R = фурил-2) (Iд) не дает чистого в-ва. Смесь 0,33 моля IIд, 0,5 моля янтарного ангидрида и 0,66 моля $AlCl_3$ в 350 *мл* $C_6H_5NO_2$ выдерживают при 15° 18 час., разлагают водой, удаляют р-ритель и экстракцией $Na_2CO_3$ выделяют **Iа**, выход 65%, т. пл. 95° (из сп.). Аналогично из соответствующих хлорангидридов к-т в $C_6H_6$ в присутствии $SnCl_4$ синтезируют другие I [указаны в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, *nD* (т-ра в °С)]: **б**, 62, 236—237/12, 43—45 (из петр. эф.), —; **в**, 85, 242—243/13, —, 1, 6041 (23); **г**, 66, 224—226/14, —, 1,6408 (19); **д**, 40, 218—220/15, —, 1,6217 (21). Проводя омыление I в условиях, описанных ранее, получают **IIа—г** (приводятся **II**, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, к-та, выход в %, выход **IIд** в %): **а**, 26, —, 118—119 (из водн. сп.), —, —, 7, этиловый эфир **IIа**, т. кип. 230—231°/12 *мм*, т. пл. 53—55° (из петр. эф.); **б**, 47,5, 200—202/13, —, $n^{17}D$ 1,5900, **III**, 34,5, 11,5; **в**, 11, 228—230/12, 67 (из сп.), **IV**, 47,5, 34; **г**, 55, —, 96—97 (из сп.), **V**, 11,5, 13,5 (**VI**, т. пл. 93—94°).
С. Суминов

**6Ж173. О реакции образования хроманового цикла.** S m o l i ń s k i S t e f a n. O pewnej reakcji zamknięcia pierścienia chromanu, «Roczn. chem.», 1960, **34**, № 3—4, 857—861 (польск.; рез. русск., англ.).—Дибромгидрин и трибромгидрин пентаэритрола (**Iа, б**) при нагревании с гваяколятом Na дают соединение, отвечающее по анализам и свойствам 3-диоксиметил-8-метоксихроману (**II**). ИК-спектр **II** имеет полосы при 1260 и 1075 $см^{-1}$, характерные для хромана; УФ-спектр **II** подобен УФ-спектру α-токоферола. В р-р 0,03 моля гваякола в сухом ксилоле вносят 0,7 *г* Na, нагревают до растворения Na, постепенно добавляют 15 ммолей **Iа** или эквивалентное кол-во **Iб**, кипятят 8 час., продукт перегоняют в вакууме, фракцию 200°/0,15 *мм* хроматографируют в $C_6H_6$ на $Al_2O_3$ и вымывают II, выход 40%, т. пл. 140° (из сп.); *бис*-3,5-динитробензоат, т. пл. 230° (из сп.).
Д. Витковский

**6Ж174. Производные карбоксифлавона, фенацилфталида и хромоно-[3′,2′-3,4]-изокумарина.** V e n t u r e l l a P i e t r o, B e l l i n o A u r o r a. Derivati carbossiflavonici, fenacilftalidici e cromono (3′:2′-3:4)-isocumarinici. «Ann. chimica», 1960, **50**, № 6—7, 875—914 (итал.).—Конденсацией 2-окси-5-карбоксиацетофенона (I) с метоксиметиловыми эфирами салицилового альдегида, ванилина и сиреневого альдегида (**IIа—в**) получены 2′-метоксиметокси-, 3′-метокси-4′-метоксиметокси- и 3′,5′-диметокси-4′-метоксиметокси-2-окси-5-карбоксихалконы (**IIIа—в**), превращенные обычными методами окисления и гидролиза в соответствующие флавоны и флавонолы. Р-цией 2-карбоксибензальдегида (**IV**) с 2-оксиацетофеноном (**V**), 4-метокси-**V**, 5-метокси-**V** и 3,4-диметокси-**V** получены окрашенные соединения, не имеющие свойств, характерных для халконов и флавононов; на основании анализов и спектральных характеристик этим в-вам приписано строение фталидов

VIа–г

VIIа–г, XIб–г

(**VIа—г**; везде **а** все R = H, **б** R′ = $CH_3O$, **в** R′ = $CH_3O$, **г** R = R′ = $CH_3O$; неуказанные R = H). Соединения **VI** растворяются в 2 н. NaOH с желтым окрашиванием и регенерируются при подкислении, из чего можно заключить, что они являются лактонами соответствующих 2-карбокси-β-оксигидрохалконов. При окислении **VIа—г** получаются замещ. хромоно-[3′,2′-3,4]-изокумарины (**VIIа—г**). Строение **VIIа—г** подтверждено на примере **VIIа**, который при обработке $(CH_3)_2SO_4$ и $K_2CO_3$ дает 3-метокси-2′-карбометоксифлавон (**VIIIа**), гидролизующийся в 3-метоксифлавонкарбоновую-2′ к-ту (**IX**), декарбоксилирующуюся в 3-метоксифлавонкарбоновую-2 к-ту (**IXа**), декарбоксилирующуюся в 3-метоксифлавон (**X**). Соединения (**VIIIб—г**) деметилированы в (**XIб—г**; **б** R′ = HO, **в** R′ = HO, **г** R = R′ = = HO) и действием $(CH_3)_2SO_4$ и $K_2CO_3$ превращены в производные **VIII**. УФ- и ИК-спектры синтезированных халконов, флавонолов, фталидов и хромонов имеют характер, обычный для соединений этих классов с дополнением полос, соответствующих наличию COOH-групп.

УФ-спектры **VIIа—г** в спирте имеют максимумы при 236, 252, 306, 316, 334 и 350 *мμ*, изменяющиеся на 248, 300 и 388 *мμ* в щел. р-ре, что соответствует представлению о различном строении этих в-в в различных средах. К 0,01 моля **I** и 0,01 моля **IIа—в** в 25 *мл* спирта приливают 3 *г* KOH в 6 *мл* воды, выдерживают 24 часа, разбавляют ледяной водой, подкисляют разб. HCl и отделяют (везде указаны в-во и т. пл. в °С): **IIIа**, 203 (из $CH_3COOH$); **б**, 184—185 (из сп.); **в**, 200—201 (из сп.). 0,5 *г* **IIIа—в** в 20 *мл* $CH_3COOH$ нагревают до 100°, добавляют 2 *мл* разб. $H_2SO_4$ (1 : 6), нагревают 2—3 мин., вливают в 100 *мл* ледяной воды и отделяют следующие 5-карбоксихалконы (**XII**): 2,2′-диокси-**XII**, 241—242 (разл.; из $CH_3COOH$); 2,4′-диокси-3′-метокси-**XII**, 240—241 (разл.; из сп.); 2,4′-диокси-3′,5′-диметокси-**XII**, 246—247 (из сп.). К смеси 1 *г* **IIIа, б** в 15 *мл* спирта и 0,5 *г* KOH в 8 *мл* спирта приливают 2 *мл* 33%-ной $H_2O_2$, выдерживают 3—4 часа, разбавляют водой, подкисляют HCl и отделяют следующие 3 окси-6-карбоксифлавоны (**XIII**): 2′-метоксиметокси-**XIII**, 187—189 (из сп.); 3′-метокси-4′-метоксиметокси-**XIII**, 214—215 (из сп.), которые гидролизуют смесью разб. $H_2SO_4$ и $CH_3COOH$ (см. выше) в 3,2′-диокси- и 3′-метокси-3.4′-диокси-6-карбоксифлавоны, т. пл. 268—270° и 325—326° (разл.; оба из сп.). Окислением **IIIб** щел. р-ром $H_2O_2$ получают 2,4′-диокси-3′,5′-диметокси-6-карбоксифлавон, 303—304 (из $CH_3COOH$). К смеси 1,36 *г* **V** и 1,5 *г* **IV** в 20 *мл* спирта приливают р-р 3 *г* KOH в 6 *мл* воды, выдерживают 12—24 часа, разбавляют водой, подкисляют разб. HCl и отделяют 2,5 *г* **VIа**, 144—145 (из сп.); аналогично синтезируют **VIб**, 134—135; **в**, 136—137; **г**, 178—179 (все из сп.). Тем же методом из **IV** и ацетофенона получают 3-фенацилфталид, 139—140 (из сп.). Смесь 1 *г* **VIа**, 5 *мл* $CH_3OH$ и 20 *мл* 10%-ного р-ра NaOH нагревают до растворения **VIа**, добавляют при охлаждении 4 *мл* 15%-ного $H_2O_2$, выдерживают 14—16 час. при 0°, разбавляют водой, подкисляют HCl и отделяют 0,5 *г* **VIIа**, т. пл. 275—276° (из пиридина); или к 1 *г* **VIа** в 15 *мл* горячего спирта приливают р-р 0,8 *г* KOH в 10 *мл* спирта, добавляют по каплям при нагревании 2,5 *мл* 36%-ной $H_2O_2$, выдерживают 3—4 часа при ~20° и выделяют, как описано выше, **VIIа**. Аналогично синтезируют **VIIб**, 276—277 (из $C_5H_5N$); **в**, 252—253 (из $C_5H_5N$); **г**, 275—276 (из $C_5H_5N$). 0,5 *г* **VIIа**, 200 *мл* ацетона, 2 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 4 *г* $K_2CO_3$ кипятят 80—90 час., р-р упаривают досуха, остаток растирают с разб. $NH_4OH$ и отделяют **VIII**, 95—96 (из сп.), который кипятят с спирт. KOH и выделяют **IX**, 164—165 (из хлф.). 0,2 *г* **IX**, 2,5 *мл* хинолина и 0,05 *г* порошка Cu кипятят 30 мин., продукт извлекают эфиром, промывают 2 н. HCl, отгоняют эфир и получают **X**, 107 (из сп.). 0,1 *г* **VIIб—г**, 2 *г* $CH_3COOH$ и 5 *мл* HJ (*d* 1,7) нагревают 2 часа при 240°, разбавляют водой, вносят немного $NaHSO_3$ и отделяют (указаны в-во, т. пл. в °С и т. пл. в °С ацетильного производного): **XIб**, 350 (из $C_5H_5N$), 273—275 (из $C_5H_5N$); **в**, 352—355 (из $CH_3OH$-$C_5H_5N$), 319—321 (из $C_5H_5N$); **г**, не плавится до 360°, 290—294 (разл.; из $CH_3OH$-$C_5H_5N$). Соединение **XIб, в** обработкой $(CH_3)_2SO_4$ и $K_2CO_3$ (см. выше) превращают в 3,7-диметокси- и 3,6-диметокси-2′-карбометоксифлавоны, т. пл. 132—133° и 87—88° (из бзл.-петр. эф.), гидролизуемые в 3,7-диметокси- и 3,6-диметокси-2′-карбоксифлавоны, т. пл. 155—156° и 136—137° (оба из разб. сп.). Приведены кривые УФ- и ИК-спектров синтезированных соединений.

Д. Витковский

**6Ж175. Исследование флавоноидов. Часть IV. Положение оксигруппы, образующей комплексы с хлоридом алюминия. Часть V. Синтез 7,5,4′-триметоксиморина.** Hayashiya Keizo. «Нихон ногэй кагаку кайси, Nippon nogei kagaku kaishi, J. Agric. Chem. Soc. Japan», 1959, **33**, № 12, 1063—1068 (японск.).—*IV*. В опытах с использованием 3-оксифлавона, 7,3-диоксифлавона, 7-метокси-3-оксифлавона, 7,5,3-триоксифлавона, 7,5-диокси-3-метоксифлавона и некоторых других флавоноидов показано, что при р-ции образования внутрикомплексных соединений с хлоридом Al происходят незначительные изменения в максимумах спектров поглощения в-в. В особенности это касается р-ций, которые сопровождаются освобождением оксигруппы в третьем положении по соседству с карбонильной группой. Изменения спектра поглощения не распространяются на оксигруппу в пятом положении, которая образует водородный мостик вблизи карбонильной группы.

*V*. 0,8 *г* морина и 0,65 *г* $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 15 *мл* пиридина, кипятят 1—2 часа с обратным холодильником, полученную реакционную смесь фильтруют, фильтрат вливают в дистил. воду, при этом выпадает осадок желтого цвета. Осадок отделяют фильтрованием и высушивают. Полученный порошок растворяют в 100 *мл* $CH_3OH$ и метилируют эфирным р-ром диазометана, полученным из нитрозометилмочевины, упаривают, удаляют р-ритель, остаток растворяют в бутаноле, подкисленном 1 н. HCl, промывают несколько раз разб. HCl и дистил. водой, Al почти полностью удаляется из р-ра бутанола. Р-р концентрируют упариванием и перекристаллизовывают остаток из спирта, получают 0,2 *г* светло-желтых игольчатых кристаллов с т. пл. 226°, представляющих собой 7,5,4′-триметоксиморин. Полученное в-во нерастворимо в воде, растворимо в горячем спирте и эфире и может быть перекристаллизовано из спирта, обладает зеленой флуоресценцией. Часть III см. РЖХимБх, 1961, 2С736.

Ю. Атливанников

**6Ж176. Таутомерия дикумарола. Три изомерных метилэтиловых эфира дикумарола.** Jachymczyk Witold, Cieślak Jerzy, Chmielewska Irena. Tautomeria dikumarolu. 3 Izomeryczne etery metyloetylowe dikumarolu. «Roczn. chem.», 1960, **34**, № 3—4, 925—930 (польск.; рез. русск., англ., нем.).—Синтезированы следующие смешанные диэфиры дикумарола (**I**): 4-метил-4′-этиловый (**Iа**), 4-метил-2′-этиловый (**Iб**) и 4-этил-2′-метиловый (**Iв**), иллюстрирующие кумарин-хромоновую таутомерию **I**. Эфиры **Iа** и **Iб** имеют одинаковую т-ру плавления, но только **Iб** дает перхлорат (ПХ). **Iа** устойчив в слабых к-тах, **Iб** легко деэтилируется, превращаясь в 4-метиловый эфир **I**. Эфир **Iв** подобен **Iб**, но труднее теряет $CH_3$-группу. ИК-спектр **Iа** аналогичен ИК-спектру 4,4′-диметилового эфира **I**, но имеет дополнительную полосу при 7,25 μ. ИК-спектры **Iб** и **Iв** сходны с ИК-спектрами 4,2′-диметилового эфира **I**, но имеют полосы при 7,10 и 7,25 μ. К взвеси 5 *г* 4-метилового эфира **I** в 750 *мл* сухого эфира приливают избыток $CH_3CHN_2$ в эфире, выдерживают 2 часа при 10°, отгоняют в вакууме р-ритель, остаток растворяют в 1 *л* эфира и при 0° осаждают эфирным р-ром $HClO_4$ 0,9 *г* ПХ **Iб**, т. пл. 151—152° (разл.). Эфирный р-р после отделения ПХ **Iб** промывают 2%-ным р-ром $Na_2CO_3$, упаривают досуха и получают 4,5 *г* **Iа**, т. пл. 127—128° (из эф.-петр. эф.). Взвесь 0,7 *г* ПХ **Iб** в 0,7 *л* эфира встряхивают с небольшим избытком эфирного р-ра $NH(CH_3)_2$, фильтруют, отгоняют эфир и получают 0,54 *г* **Iб**, т. пл. 125—127° (из эф.-петр. эф.). Аналогично метилируют 4-этиловый эфир **I** р-ром $CH_2N_2$ и выделяют 0,9 *г* ПХТ **Iв**, т. пл. 169—171° (из эф.-петр. эф.), и **Iа**.

Д. Витковский

**6Ж177. Дегидрирование гетероциклических гидроароматических соединений трифенилметилперхлоратом.** Bonthrone W., Reid D. H. Dehydrogenation of heterocyclic hydroaromatic compounds by triphenylmethyl perchlorate. «Chemistry and Industry», 1960, № 38, 1192—1193 (англ.).—Метод дегидрирования эквимолярным кол-вом $[(C_6H_5)_3C]^+ClO_4^-$ (**I**) в лед. $CH_3COOH$ распространен на некоторые гетероциклич. гидроароматич. соединения (см. РЖХим, 1960, № 111, 42598). Получены следующие перхлораты (ПХ) (приведены исходное соединение, ПХ, выход в %, т. разл. в °С):

6-дигидрофенантридин, ПХ фенантридидиния, 91, 23—225; 9,10-дигидроакридин, ПХ акридиния, 77, 38—239; 9,10-дигидро-9,10-диметилакридин, ПХ 9,10-иметилакридиния, 97, 310; тиоксантен, ПХ тиоксантиия, 80, 217—219. Из 1-тиохроманона (отщепление H⁻ сопровождается отщеплением H+) получен 1-тиохроон, выход 71%, т. пл. 75—76° (ПХ, т. пл. 193,5—195°), из бензо-[f]-хроманона-4 получен бензо-[f]-хромон-4, выход 69%, т. пл. 96—96,5°. В случае действия **I** па хроманол-4, бензо-[f]-хроманол-4 и 1-тиохроманол-4 дегидрирование сопровождается дегидратацией и получаются соответственно ПХ бензо-[b]-пирилия, ПХ нафто-[2,1-b]-пирилия, выход 51%, т. разл. 200°, и ПХ 1-тиобензо-[b]-пирилия, выход 85%, т. разл. 221°. Дегидрирующую способность **I** авторы объясняют действием $HClO_4$, образующейся по ур-нию: $\mathbf{I} + CH_3COOH \rightleftarrows (C_6H_5)_3COCOCH_3 + HClO_4$.
В. Родионов

**6Ж178. Некоторые основные производные 3-метилфлавонкарбоновой-8 кислоты.** Da Re Paolo, Verlicchi Lucia, Setnikar Ivo. Some basic derivatives of 3-methylflavone-8-carboxylic acid. «J. Med. and Pharmac. Chem.», 1960, 2, № 3, 263—269 (англ.).— В продолжение изучения фармакологич. действия производных карбоновых к-т осуществлен синтез 3-метилфлавонкарбоновой-8 к-ты (**I**) и ряда ее основных эфиров $RCOO(CH_2)_nR' \cdot HCl$ (**II**; везде R = 3-метилфлавонил-8). 3-нитро-2-оксипропиофенон (**III**) переведен через стадию амина в 3-циано-2-оксипропиофенон (**IV**), р-ция которого с $C_6H_5COCl$ приводит к образованию 3-метил-8-цианофлавона (**V**), омыленного до **I**. В-во **V** получено также р-цией Зандмейера с 3-метил-8-аминофлавоном (**VI**). Не удалось осуществить перегруппировку Фриса для этилового эфира 2-пропионилоксибензойной к-ты и р-цию Фриделя — Крафтса с метилсалицилатом. Карбоксилирование *о*-оксипропиофенона по Кольбе — Шмидту привело к образованию 3-метил-4-оксикумарина. Смесь 19,5 *г* **III**, 12,5 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и 8 *г* безводн. $K_2CO_3$ кипятят 8—10 час. в 250 *мл* сухого ацетона, фильтруют, р-р упаривают и перегонкой выделяют метиловый эфир **III** (**VII**), выход 10,5 *г*, т. кип. 160—165°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5379, $d^{20}$ 1,2136. К кипящему р-ру 10 *г* **VII** в 100 *мл* спирта и 3 *мл* конц. HCl (к-ты) добавляют в течение 1 часа 20 *г* Fe-порошка, смесь фильтруют горячей, р-р подкисляют спирт. HCl (к-той) и после упаривания получают хлоргидрат метокси-2-аминопропиофенона (**VIII**), выход 6,5 *г*, т. пл. 154—155° (разл.; из сп.-эф.). Диазотируют при 0—5° 10 *г* **VIII** в 10 *мл* конц. HCl (к-ты) и 150 *мл* воды р-ром 3,3 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды, добавляют при 60—70° полученную смесь к р-ру CuCN (из 12,5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 14,7 *г* NaCN в 150 *мл* воды) и выделяют 2-метокси-3-цианопропиофенон (**IX**), выход 6 *г*, т. пл. 87—88° (из водн. сп.). 3 *г* **IX** и 3 *г* $AlCl_3$ кипятят 2 часа в 50 *мл* $C_6H_6$, удаляют р-ритель, разлагают льдом и HCl (к-той) и отделяют **IV**, выход 2 *г*, т. пл. 82—85° (из сп.). Смесь 15 *г* **IV**, 30 *г* $C_6H_5COCl$ и 20 *г* $C_6H_5COONa$ нагревают при 180—190° 7—8 час., обрабатывают продукт 10%-ной NaOH и получают **V**, выход 7 *г*, т. пл. 160—162° (из сп.). 3 *г* **V** в 10 *мл* 70%-ной $H_2SO_4$ кипятят 1—2 часа, выливают на лед и отделяют **I**, выход 1,5 *г*, т. пл. 230—231° (из водн. сп.); этиловый эфир, т. пл. 97—99° (из лигр.). К р-ру 40 *г* **VI** в 75 *мл* конц. HCl (к-ты) и 40 *мл* воды добавляют при 0—5° за 0,5 часа 12,3 *г* $NaNO_2$ в 25 *мл* воды, полученную смесь вводят при 90° в р-р 45 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 45 *г* NaCN в 300 *мл* воды, выдерживают 1 час при 90° и отделяют **V**. Кипячением **V** в 600 *мл* 60%-ной $H_2SO_4$ получают **I**, выход 15 *г*. 12 *г* **I** и 10 *г* $SOCl_2$ в 200 *мл* безводн. $C_6H_6$ кипятят 2 часа, удаляют р-ритель и получают хлорангидрид **I** (**X**), т. пл. 155—156° (из лигр.). Р-р 11 *г* **X** в 150 *мл* безводн. $C_6H_6$ добавляют к 3,3 *г* $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$, кипятят 2—3 часа и отделяют **II** [$R' = (CH_3)_2N$, $n = 2$], выход 12 *г*, т. пл. 177—178° (из сп.-эф.). Аналогично получают другие **II** [приведены *R'*, *n*, т. пл. в °С (из сп.-эф.)]: $N(C_2H_5)_2$, 2, 163—164; $N(C_3H_7)_2$, 2, 212—215; $N(\textit{изо}\text{-}C_3H_7)_2$, 2, 190—192; $NC_5H_{10}$, 2, 232—234; $NC_4H_8O$, 2, 233—234; $N(CH_3)_2$, 3, 207—210; $N(C_2H_5)_2$, 3, 187—189. **II** ($R' = NC_5H_{10}$, $n = 2$) обладает одновременно папавериноподобным, аналгетич. и местноанестетич. действием.
С. Суминов

**6Ж179. Окисление 2-оксихалконов. Реакция Алгара — Флинна — Ойамады с 6-метоксихалконами.** Venturella Pietro, Bellino Aurora. Ossidazione dei 2-ossicalconi. Reazione di Algar-Flynn — Oyamada sui calconi con un metossile in posizione 6». «Ann. chimica», 1960, 50, № 1—2, 202—219 (итал.).— Исследована р-ция окисления халкона (**I**) $H_2O_2$ в щел. среде с образованием смеси флавонола (**II**) и аурона (**III**). К р-ру 0,01 моля ацетофенона и 0,01 моля альдегида в 15 *мл* спирта добавляют при 95° 3 *г* KOH в 5 *мл* воды, через 24 часа разбавляют 50 *мл* ледяной воды, подкисляют HCl (1 : 5) и получают **I** (приведены **I**, т. пл. в °С): 2-окси-6,2',3'-триметокси-**I**, 114—115 (из сп.); 2-окси-4,6,2',3'-тетраметокси-**I**, 126—127 (из сп.); 2-окси-3,4,6-триметокси-3',4'-метилендиокси-**I**, 173—174 (из сп.); 2-окси-4,5,6-триметокси-3',4'-метилендиокси-**I**, 140; 2,5-диокси-4,6,2',3'-тетраметокси-**I**, 147—148. К р-ру 1 *г* **I** в 60 *мл* спирта при 95° добавляют 40 *мл* разб. HCl [17 ч. HCl (*d* 1,18) и 22,5 ч. воды], кипятят 30 час., упаривают, выпадает смесь флаванона (**IV**) и **I**. Приведены **IV**, т. пл. в °С: 5,2',3'-триметокси-**IV**, 130—131 (из сп.); 5,7,2',3'-тетраметокси-**IV**, 167 (из сп.); 5,7,8-триметокси-3',4'-метилендиокси-**IV**, 185—186; 5,6,7-триметокси-3',4'-метилендиокси-**IV**, 193—194 (из сп.); 6-окси-5,7,2',3'-тетраметокси-**IV**, 170—171 (из сп.). В р-р 1 *г* **I** в 15 *мл* 95%-ного спирта добавляют при 60° 20 *мл* 2 н. NaOH и 1,5 *мл* 35%-ной $H_2O_2$, через 24 часа при 20° добавляют 50 *мл* воды и получают **III** [из фильтрата, подкислением разб. HCl (1 : 5) получают соответствующий флавонол]. Приведены **III** или **II**, т. пл. в °С (из сп.): 4,2',3'-триметокси-**III**, 157; 4,6,2',3'-тетраметокси-**III**, 165—167; 4,6,7-триметокси-3',4'-метилендиокси-**III**, 242—243; 4,5,6-триметокси-3',4'-метилендиокси-**III**, 195—196; 4,6,2',3'-тетраметокси-5-окси-**III**, 175—176; 4,4'-диметокси-**III**, 180—181; 4,3',4'-триметокси-**III**, 193—194; 4,6,7-триметокси-**III**, 185—186; 4,6,7,3',4'-пентаметокси-**III**, 184—185; 3-окси-5,2',3'-триметокси-**II**, 142—143; 3-окси-5,7,2',3'-тетраметокси-**II**, 176—177; 3-окси-5,7,8-триметокси-3',4'-метилендиокси-**II**, 240—241; 3-окси-5,6,7-триметокси-3',4'-метилендиокси-**II**, 206—207; 3-окси-5,7,8,2',3'-пентаметокси-**II**, 138—139; 3-дигидро-5,7,2',3'-тетраметокси-**II**, 180; 3-дигидро-5,7,2',3'-тетраметокси-6-окси-**II**, 183—184. Приведены спектроскопич. данные полученных соединений. Приведены данные по УФ-спектрам 3-дигидро-5,7,2',3'-тетраметокси-, 3-дигидро-6-окси-5,7,2',3'-тетраметокси- и 3-окси-5,7,8,3',4'-пентаметоксифлавонов (**V**), 4,6,7,3',4'-пентаметокси-**III**, а также данные по ИК-спектру (в нуйоле) 4,6,7,3',4'-пентаметокси-**III** и **V**.
Ф. Псальти

**6Ж180. Перегруппировка *п*-ароилокси-*о*-оксиацетофенонов в щелочной среде.** Jurd L. Alkaline rearrangement of paraaroyloxy-ortho-hydroxyaceto-phenones. «Chemistry and Industry», 1960, № 30, 965—966 (англ.)— *п*-Ароилокси-*о*-оксиацетофеноны перегруппировываются подобно *о*-ароилоксиацетофенонам в щел. среде в ω-ароил-*о*-оксиацетофеноны. Кипячением 4-О-бензоилрезацетофенона в ацетоне с избытком $K_2CO_3$ (4 часа) получают ω,4-дибензоилрезацетофенон (**I**), выход 50%, т. пл. 169°, который циклизован в кислой среде в 7-бензоилоксифлавон, т. пл. 158°, гидролизованный в 7-оксифлавон, т. пл. 239—240°. Из 4-О-анизоил- и 4-О-циннамоилрезацетофенонов получены ω,4-дианизоил- и ω, 4-дициннамоилрезацетофеноны, т. пл. 170° и 159—160° соответственно, а после их циклизации и гидролиза получены 7-окси-4'-метоксифлавон и 7-окси-2-стирилхромон, т. пл. 262—263 и 240°. Для перегруппировки необходим свободный *о*-гидроксил. Так, *п*-бензоилоксиацетофенон- (**II**) и 2-О-бензил-4-О-бензоилрез-

ацетофенон не изменяются в условиях этой перегруппировки, а в присутствии резацетофенона из II получается I. Аналогично из смеси II и *о*-оксиацетофенона получен ω-бензоил-*о*-оксиацетофенон, т. пл. 123—124°. Следовательно, первым этапом перегруппировки является внутримолекулярная этерификация *о*-гидроксила *п*-ароильной группой, а затем идет перегруппировка Беккер — Венкатарамана. В качестве оснований для перегруппировки пригодны KOH в пиридине, $K_2CO_3$ в пиридине и бутилат калия в диоксане. Для препаративных целей кипятят ацетофеноны, ароилированные в орто- и в пара-положении, с $K_2CO_3$, в ацетоне. Напр., для синтеза йодоксифлавонов из дибензоата резацетофенона получен **II**, выход 70—75%; дибензоаты 3-йодо- и 3,5-дийодорезацетофенонов дают 3-йодо- и 3,5-дийодо-ω, 4-дибензоилрезацетофеноны т. пл. 149 и 195°, выходы 80 и 90% соответственно.

И. Зайцев

6Ж181. **Изучение 2′-оксихалконов и родственных соединений. Синтез 3′,5′-дибром-2′-оксихалконов и их производных.** Christian C. M., Amin G. C. Studies in 2′-hydroxy chalcones and related compounds. Synthesis of 3′ : 5′-dibromo-2′-hydroxy chalcones and their derivatives. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1959, **21**, № 4, 391—396 (англ.; рез. нем., русск.).—Конденсация 3′,5′-дибром-2′-оксиацетофенона (**I**) с альдегидами в присутствии едкой щелочи приводит к образованию 3′,5′-дибром-2′-оксихалконов (**IIа—е**; здесь и далее неуказанные R = H, **а** R = R′ = R″ = H, **б** R = OH, **в** R′ = = OH, **г** R″ = $CH_3O$, **д** R′ = R″ = $CH_3O$, **е** R′ + R″ = = $OCH_2O$), структура которых подтверждается рядом цветных р-ций и образованием соответствующих ацетильных (АП) и бензоильных (БП) производных. Под действием HCl к-ты **II** циклизуются в 6,8-дибромфлаваноны (**IIIа — е**). Обычным образом **II** переведены в 6,8-дибромфлавоны (**IV-а — е**) и-флавонолы (**Vа — е**) соответственно. Нагреванием 2,4-дибромфенилацетата с $AlCl_3$ (3,3 моля, 150°, 2 часа) получают **I**, выход 50—60%, т. пл. 110° (из сп.). К горячему р-ру 2 *г* **I** и 1 *г* альдегида в 30—35 *мл* спирта добавляют постепенно 40 *мл* 40%-ной KOH, кипятят 5 мин., выдерживают при 25—30° ~16 час. и разбавлением водой выделяют соответствующие **II** (здесь и далее указаны в-во, т. пл. в °C): **IIа**, 145 (из $CH_3COOH$); БП **IIа**, 108 (из сп); АП **IIа**, 110 (из сп.); **IIб**, 179 (из бзл.); ди-БП **IIб**, 116 (из сп.); ди-АП **IIб**, 124 (из сп.); **IIв**, 174 (из $CH_3$-COOH); ди-БП **IIв**, 117 (из бзл.-петр. эф.); ди-АП **IIв**, 138 (из бзл.); **IIг** 170; БП **IIг**, 125 (из сп.); АП **IIг**, 124 (из сп.); метиловый эфир **IIг**, 151 (из сп.); **IIд**, 162 (из $CH_3COOH$); АП **IIд**, 185 (из сп.); БП **IIд**, 115 (из сп.); **IIв**, 190 (из $CH_3COOH$); БП **IIе**, 99 (из петр. эф.); АП **IIе**, 118 (из сп.). К р-ру 0,5 *г* **II** в 40 *мл* спирта добавляют по каплям 20 *мл* 10%-ной HCl (к-ты), кипятят 40—50 час., упаривают спирт и отделяют **III**, выход 0,2—0,3 *г*. Получены следующие **III**: **а**, 140 (из сп.); **б**, 201 (из сп.); **в**, 188 (из сп.); **г**, 130 (из сп.); **д**, 140 (из сп.); **е**, 136 (из сп.). Смесь 0,5 *г* **II** и 0,5 *г* $SeO_2$ в 15—20 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ кипятят (160—170°, 12 час.) и после удаления осадка и р-рителя получают следующие **II**, выход ~0,2 *г*: **а**, 166 (из сп.); **б**, 206 (из петр. эф.); **в**, 260 (из бзл.); **г**, 205 (из петр. эф.); **д**, 240 (из $CH_3COOH$); **е**, 217 (из хлф.-петр. эф.). К охлажд. смеси 0,4 *г* **II** в 25 *мл* спирта и 25 *мл* 5%-ной NaOH добавляют 5 *мл* 16,5%-ной $H_2O_2$, выдерживают при охлаждении (~0°) 2 часа, через ~16 час. разбавляют водой и отделяют **V**, выход 2 *г*. Синтезированы следующие в-ва: **Vа**, 202 (из $CH_3COOH$); АП **Vа**, 188 (из сп.); **Vб**, 222 (из сп.); ди-АП **Vб**, 191 (из сп.); **Vв**, 265 (из $CH_3COOH$); ди-АП **Vв**, 207 (из $CH_3COOH$); **Vг**, 208 (из $CH_3COOH$); АП **Vг**, 198 (из сп.); **Vд**, 260 (из сп.); АП **Vд**, 201 (из сп.); **Vе**, 280 (из $CH_3COOH$); АГ **Vе**, 233 (из сп.).

С. Суминов

6Ж182. **Желтый фенолфталеин. II.** Hubacher Max H. Yellow phenolphthalein. II. «J. Amer. Pharmac». Assoc. Scient. Ed., 1960, **49**, № 5, 308—31 (англ.).—Хроматографированием выделены два побочных продукта, образующихся при синтезе желтого фенолфталеина (см. Hubacher M. H., Doernberg S., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **37**, 261), которым на основании их хим. свойств и изучения продуктов их разложения приписано строение (**I**) и (**II**). При восстановлении **I** получена дикарбоновая к-та (**III**), образующая при декарбоксилировании и последующей перегонке с Zn 2-бензил-9-фенилксантен (**IV**). **IV** был получен встречным синтезом из *о*-(*п*-бензилфенокси)-бензойной к-ты (**V**) через 2-бензил-9-ксантенон (**VI**) и 2-бензил-9-окси-9-фенилксантен (**VII**). При действии спирта на **VII** получен 2-бензил-9-этокси-9-фенилксантен (**VIII**). **II** при сплавлении с KOH образует фенол (**IX**), $C_2H_5COOH$ (**X**) и *п*-окси-**X** (**XI**). В р-ре NaOH **II** образует *о*-(*п*-оксибензоил)-**X** (**XII**). При действии на **II** щел. $H_2O_2$ образуются фталевая к-та (**XIII**), гидрохинон (**XIV**) и 3-(*п*-оксифенил)-3-(*м*, *п*-диоксифенил)-фталид (**XV**). При восстановлении **II** получена дикарбоновая к-та (**XVI**). Нагреванием 0,2 *г* **I** (т. пл. 250°), 0,24 *мл* $C_5H_5N$ и 0,15 *мл* $C_6H_5COCl$ получено бензоильное производное **I**, т. пл. 207,1—209,8° (из сп.). Масло, полученное при декарбоксилировании 1,7 *г* **III**, смешивают с 5 *г* $ZnCl_2$, 1 *г* NaCl и 3 *г* Zn-пыли, нагревают до 260° в атмосфере $H_2$ и получают **IV**, т. пл. 125,8—126,5° (из сп.). 0,4 *г* **II** [т. пл. 252,2—254,4° (из $CH_3COOH$)] и 5 *г* KOH сплавляют при 230—235° и получают **IX, X, XI**. 1 *г* **II** в 6,6 *мл* 0,2 н. NaOH выдерживают при 18° в течение месяца и получают **XII**. К р-ру 1 *г* **II** в 14 *мл* NaOH добавляют 2 *мл* 30%-ной $H_2O_2$, нагревают до 47° (образуется осадок), р-р насыщают $CO_2$ и получают **XIII**, 0,31 *г* **XIV** и 0,33 *г* **XV**, выделенный в виде триацетильного производного, т. пл. 149—151°. Смесь 1 *г* **II**, 20 *мл* 80%-ной $CH_3COOH$ и 1 Zn кипятят до растворения Zn, добавляют 1 *г* Zn, выливают в воду и получают **XVI**, т. пл. 258,9—259 (разл.; из сп.). 0,1 моля *о*-хлор-**X**, 0,1 моля 4-оксидифенилметана, т. пл. 79—80°, и 0,2 *г* $Cu_2Cl_2$ в 100 2 н. $NaOCH_3$ постепенно нагревают до 200°, отгоняют $CH_3OH$, выдерживают при 200° 1 час и получают **V**, выход 73—80%, т. пл. 138—139° (из 41%-ного сп.), 141,8—142,2° (возг.); *п*-толуидид **V**, т. пл. 119,2—121 (из сп.). 30 *г* **V**, 80 *мл* $CH_3COCl$ и 0,5 *мл* конц. $H_2SO_4$ нагревают до 95°, отгоняют HCl и избыток $CH_3COCl$, добавляют воду, осадок растворяют в 800 *мл* спирта при кипении, отгоняют 400 *мл* спирта и получают **VI**, выход 92%, т. пл. 135,4—136,1° (возогнан при 130 /0,8 *мм*). $C_6H_5MgBr$ (из 2,4 *г* Mg, 15,7 *г* $C_6H_5Br$ и 50 эфира) добавляют к р-ру 14,3 *г* **VI** в 120 *мл* $C_6H_6$ при 40°, кипятят 1 час, добавляют воду, р-рители отгоняют и получают **VII**, выход 18,8 *г*, т. пл. 118—121. 6 *г* **VII** кипятят со 100 *мл* спирта и получают **VIII**, т. пл. 80,7—81,7°. 10 *г* **VII**, 30 *г* HCOONa и 80 89%-ной HCOOH кипятят 0,5 часа, добавляют воду, осадок растворяют в 600 *мл* спирта, отгоняют 450 спирта и получают **IV**, выход 74%, т. пл. 126,2—126 (из сп.). Обсуждаются ИК-спектры **I, II** и **IV**.

Л. Лукашин

6Ж183. **Новый синтез 3-замещенных хроманонов.** Da Re P., Verlicchi L. A new synthesis of 3-su

stituted chromanones, «Experientia», 1960, **16**, № 7, 301—302 (англ.; рез. итал.).—**При взаимодействии Na-соли** *o*-оксипропиофенона (I) с $CH_2O$ (в воде при 50°) получен 3-метилхроманон. Р-ция, вероятно, включает электрофильную атаку формальдегидом α-С-атома и последующую циклодегидратацию *o*-$HOC_6H_4COCH(CH_3)$-$CH_2OH$. Аналогично реагируют 5-бром- и 5-метил-I, *o*-оксибутирофенон и *o*-оксифенилбензилкетон. В случае *o*-оксиацетофенона получен полимерный продукт, а с *o*-оксиизобутирофеноном р-ция протекает в другом направлении и приводит к 5-оксиметилпроизводному.

Л. Виноград

6Ж184. **Перегруппировка ациллактонов. XIV. Перегруппировка бициклических α-ацил-γ- и -δ-лактонов.** Korte Friedhelm, Büchel Karl Heinz. Acyl-lacton-Umlagerung. XIV. Die Umlagerung von bicyclischen α-Acyl-γ- und -δ-lactonen. «Chem. Ber.», 1960, **93**, № 5, 1025—1033 (нем.).—Перегруппировка 4-формил-(**Ia**) и 4-этоксалилгексагидроизохроманона-3 (**Iб**) под действием спирт. HCl-газа приводит к образованию метилового эфира (МЭ) 3-метоксигексагидроизохроманкарбоновой-4 к-ты (II) и диэтилового эфира (ДЭ) 3-оксигексагидроизохромандикарбоновой-3,4 к-ты (III) соответственно. Это подтверждает ранее высказанный механизм р-ции, заключающийся в отщеплении ацильной группы с одновременным раскрытием цикла **I**. Действием полифосфорной к-ты (ПФК) **II** и **III** переведены соответственно в МЭ гексагидроизохромен-3-карбоновой-4 к-ты (**IV**, **V** к-та) и ДЭ гексагидроизохромен-3-дикарбоновой-3,4 к-ты (**VI**). Гидрированием VI синтезирован ДЭ гексагидроизохроман дикарбоновой-3,4 к-ты (VII), а омылением **IV** получена **V**, образующаяся также при прямом действии конц. HCl (к-ты) на **Ia**. При аналогичной обработке р-ром HCl-газа в $CH_3OH$ или спирте 3-формил-(**VIIIa**) и 3-этоксалилхроманона-2 (**VIIIб**), 3-формил-(**IXa**) и 3-этоксалилгексагидрокумаранона-2 (**IX**) и 3-этоксалил-1,7-диоксапергидроинденона-2 (**X**) получены МЭ 2-метоксихроманкарбоновой-3 (**XI**) и 2-метоксигексагидрокумаранкарбоновой-3 к-ты (**XII**) и ДЭ 2-оксихроман-(**XIII**), 2-этоксигексагидрокумаран-(**XIV**) и 2-этокси-1,7-диоксапергидроиндендикарбоновой-2,3 к-ты (**XV**). Полученные **XI—XIV** далее были превращены в соответствующие дегидропроизводные р-цией с ПФК. Конденсация дигидрокумарина (**XVI**) с $HCOOC_2H_5$ в присутствии $C_2H_5ONa$ приводит к образованию этилового эфира гидро-*o*-кумаровой к-ты (**XVII**). К суспензии 0,13 *г-атома* Na в 300 *мл* абс. эфира и 0,5 *мл* абс. спирта добавляют за 2 часа смесь 0,13 моля лактона (2-оксиметилциклогексил)-уксусной к-ты и 60 *г* $HCOOC_2H_5$ в 150 *мл* абс. эфира, через 12 час. отделяют Na-соль **Ia**, растворяют в небольшом кол-ве воды, подкисляют и выделяют **Ia**, выход 66%, т. пл. 104° (из $CH_3COCH_3$-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 77—78° (из $CH_3OH$). Аналогично синтезируют **Iб**, выход 55%, т. кип. 113—116°/0,03 *мм*; ДНФГ, т. пл. 144—145° (из $CH_3OH$). 10 *г* **Ia** в 50 *мл* 5%-ного р-ра HCl-газа в абс. $CH_3OH$ кипятят 1 час, через ~12 час. (20°) смесь вносят в р-р $K_2CO_3$, экстрагируют эфиром и получают смесь 48% **II** и 52% **IV**, выход 8,5 *г*, т. кип. 78—81°/0,2 *мм*. 4 *г* **II** нагревают (1 час, 80°) с 1 каплей ПФК в токе $N_2$ и получают **IV**, выход 91%, т. кип. 85°/0,3 *мм*. Р-р 2 *г* **IV** и 1 *г* KOH в 30 *мл* водн. $CH_3OH$ (1 : 1) перемешивают (20°, 24 часа), нагревают при 50° 1 час, отгоняют р-ритель и подкислением выделяют **V**, выход 76%, т. пл. 118—119° (из лигр.). Перегруппировкой 2 *г* **Ia** (0°, 2 дня) в 10 *мл* конц. HCl (к-ты) получена **V**, выход 80%. 7 *г* **Iб** в 70 *мл* 5%-ного р-ра HCl-газа в абс. спирте выдерживают 3 дня при 20° и аналогично **II** получают **III**, выход 95%, т. пл. 55—56° (из эф.-петр. эф.). Нагревают 5 *г* **III** с ПФК в токе $N_2$ при 110° 2 дня, перегоняют в вакууме, экстрагируют эфиром и получают **VI**, выход 68%, т. кип. 124—127°/0,2 *мм*. 10 *г* **VI** над 3 *г* 5%-ного Pd/C в 100 *мл* спирта гидрируют (20°, 3 дня) и после фракционирования получают **VII**, выход 51%, т. кип. 100—103°/0,05 *мм*. Гидрированием кумарина в эфире при 100° и 150 *ат* $H_2$ в присутствии скелетного Ni получен **XVI**, выход 94%, т. кип. 140—141°/14 *мм*; гидразид, т. пл. 165°. Взаимодействием 0,5 моля **XVI**, 0,5 *г-атома* Na и 53 *г* $HCOOC_2H_5$, как указано выше, получают **XVII**, выход 70 *г*, т. кип. 92—95°/0,2 *мм*. К р-ру $C_2H_5MgBr$ (из 1,4 *г-атома* Mg и 1,4 моля $C_2H_5Br$) в 200 *мл* абс. эфира добавляют по каплям 1,4 моля (*изо*-$C_3H_7$)$_2$NH в 150 *мл* абс. эфира, перемешивают 1 час, охлаждают ниже 0° и вводят по каплям р-р 0,4 моля **XVI** и 45 *г* $HCOOC_2H_5$ в 150 *мл* абс. эфира, выдерживают при 20° 24 часа и обычным способом выделяют **VIIIa**, выход 57%, т. пл. 140—141° (из петр. эф.). Аналогично получен **VIIIб**, выход 41%, т. кип. 118—130°/0,2 *мм*, т. пл. 58—59° (из $CH_3COCH_3$-петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 179—182° (из $CH_3OH$). Из 8 *г* **VIIIa** в 40 *мл* 5%-ного р-ра HCl-газа в $CH_3OH$ (3 дня, 20°) получают **XI**, выход 83%, т. кип. 103°/0,3 *мм*. Аналогично получают **XIII**, выход 88%, т. пл. 60—61° (из петр. эф.). 4 *г* **XI** с 1 каплей ПФК нагревают (100°, 1 час) в токе $N_2$ и выделяют, как описано выше, МЭ 1,4-хроменкарбоновой-3 к-ты, выход 70%, т. кип. 85°/0,05 *мм*; аналогично получен (110°, 2 часа) ДЭ 1,4-хромендикарбоновой-2,3 к-ты, выход 64%, т. кип. 132—133°/0,05 *мм*. К суспензии 0,1 *г-атома* Na в 200 *мл* абс. эфира и 0,5 *мл* абс. спирта прибавляют по каплям смесь 0,1 моля лактона *цис*-2-оксициклогексилуксусной к-ты, т. кип. 70—71°/0,05 *мм*, и 30 *г* $HCOOC_2H_5$ в 50 *мл* абс. эфира, смесь обрабатывают обычным образом и перегонкой выделяют **IXa**, выход 72%, т. кип. 90—94°/0,1 *мм*, т. пл. 82—83° (из бзл.); ДНФГ, т. пл. 169—171° (из $CH_3OH$). Аналогично получен **IXб**, выход 67%, т. кип. 118—120°/0,03 *мм*, т. пл. 57—58° (из лигр.); ДНФГ, т. пл. 177—179° (из лигр.-$CH_3OH$). Из 0,2 моля (*изо*-$C_3H_7$)$_2$-NMgBr, 0,15 моля лактона α-окси-β-пиранилуксусной к-ты (т. кип. 107—109°/05 *мм*) и 0,2 моля $(COCOOC_2H_5)_2$ в абс. эфире синтезируют **X**, выход 15%, т. кип. 95—110°/0,1 *мм*. Кипячением в течение 48 час. **IXa — б** и **X** со спирт. р-рами HCl-газа получены (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): **XII**, 81, 62/0,2; **XIV**, 72, 98/0,05; **XV**, 50, 76—77/0,3. Нагреванием **XII** (2 часа, 100°) и **XIV** (1 час, 120°) с ПФК в токе $N_2$ получают МЭ гексагидрокумаронкарбоновой-3 к-ты, выход 92%, т. кип. 65°/0,1 *мм*, и ДЭ гексагидрокумарондикарбоновой-2,3 к-ты, выход 80%, т. кип. 104—105°/0,1 *мм*. Приведены данные УФ- и ИК-спектров, полученных в-в. Сообщение XIII см. РЖХим, 1961, 5Ж171.

С. Суминов

6Ж185. **Взаимодействие *транс*-2,3-дихлор-1,4-диоксана с серной кислотой.** Cort L. A. Interaction of *trans*-2,3-dichloro-1,4-dioxan and sulphuric acid. «J. Chem. Soc.», 1960, July, 3167—3168 (англ.).—При взаимодействии *транс*-2,3-дихлор-1,4-диоксана (I) с $H_2SO_4$ получено соединение $C_6H_6Cl_4O_4$ (II), имеющее строение (IIa) или (IIб). II не реагирует с Mg и $C_6H_5MgBr$ в

IIa IIб

эфире, Na и $NaNH_2$ в толуоле, $C_2H_5OK$ или $SC(NH_2)_2$ в спирте, Br или N-бромсукцинимидом в $CCl_4$, KJ в ацетоне и при сплавлении с $K_2CO_3$. При гидролизе II получены глиоксаль (III) и $HOCH_2COOH$ (IV). 200 *г* I (т. пл. 31°) нагревают 24 часа при 40° с 1 *л* конц. $H_2SO_4$, выливают на лед и получают II, выход, 93 *г*, т. пл. 143—144° (из бзл. или ацетона). 0,1019 *г* II кипятят 6 час. с 100 *мл* 1%-ной $H_2SO_4$ и получают III; *бис*-*n*-нитрофенилгидразон, выход 96%, т. пл. 332—334° (разл.; из ацетона). Р-р 35 *г* II в 100 *мл* 95%-ного спирта кипятят 4 часа с 13,8 *г* KOH в 25 *мл* воды, упа-

ривают и выделяют II (19,7 *г*); из маточного р-ра извлекают IV в виде S-бензилтиурониевой соли, выход 6,4 *г*, т. пл. 148—150° (из воды), или III в виде *бис-п*-нитрофенилгидразона. Л. Виноград

6Ж186. **Полиметиленовые эфиры 2-бутин-1,4-диола.** Treibs W., Pester R. Butin-(2)-diol-(1.4)-polymethylenäthen. «Tetrahedron Letters», 1960, № 17, 5—8 (нем.).—Предложен новый метод синтеза полиметиленовых эфиров 2-бутин-1,4-диола (I диол). 1 моль моно-Na-производного I, 5 молей $Br(CH_2)_nBr$ (II, $n = 4$) и 2 моля I нагревают при 80° и получают $HOCH_2C{\equiv}CCH_2O(CH_2)_nBr$, выход 20—25%, которые характеризуют в виде $HOCH_2C{\equiv}CCH_2O(CH_2)_nOCH_3$. IIа добавляют по каплям в кипящую суспензию KOH в диоксане и получают (III), выход 15—18%, т. кип. 40—50°/0,01 *мм*, т. пл. 59,5—60° (из $CH_3OH$) $n^{65}D$ 1,4696. III гидрируют на катализаторах Адамса и Линдлара и получают соответственно (*цис*-IV), т. кип. 56—56,5°/1,2 *мм*, т. пл. 31,5—32°, $n^{65}D$ 1,4458, и (*цис*-V), т. кип. 60°/1,1 *мм* $n^{65}D$ 1,4618. V окисляют $OsO_4$ и получают (*цис*-VI), т. пл. 109—109,5°; ди-*п*-нитробензоат, т. пл. 122—122,5°. Строение II подтверждено окислением посредством $KMnO_4$ в ацетоне до $HOCOCH_2O(CH_2)_4OCH_2COOH$, т. пл. 92—93°; дифенациловый эфир, т. пл. 82—83°. Приведены ИК-максимумы полученных соединений. Л. Виноград

6Ж187. **Химия политиенилов. II.** Wynberg Hans, Bantjes A. The chemistry of polythienyls. II. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 6, 1447—1450 (англ.).—Исследовано направляющее действие тиофенового кольца в р-циях ацилирования и замены металла на водород и обратно 2,2′-дитиенила, 2,3′-дитиенила и 2,2′,5′,2″-тритиенила (I) (см. РЖХим, 1958, № 1, 1295). 0,02 моля 2,2′-дитиенила в 50 *мл* эфира добавляют в р-р 0,02 моля $C_6H_5Li$ в 40 *мл* эфира, кипятят 15 мин., выливают на лед, через 1 час отгоняют р-ритель, остаток растворяют при перемешивании и нагревании в 5%-ном NaOH, при 20° подкисляют HCl и осаждают 5-(2′-тиенил)-тиофенкарбоновую-2 к-ту (II), выход 74%, т. пл. 183—184° (из гептана). Аналогично из II получают смесь 2,3′-дитиенилкарбоновой-5 к-ты, выход 38%, т. пл. 173—175° (из гептана-бзл., 4 : 1), и 2,3′-дитиенилкарбоновой-2 к-ты, выход 52%, т. пл. 107—109°. Нагреванием II в $CH_3OH$ и нескольких капель $H_2SO_4$ получают метиловый эфир II, выход 89%, т. пл. 74—75°. Из 2,2′-дитиенила дикарбоновой-5,5′ к-ты (III) через дихлорангидрид получен диметиловый эфир III, т. пл. 211—212°. 0,3 *г* диаммониевой соли III добавляют в дисперсию 4 *г* скелетного Ni в 100 *мл* воды и кипятят 16 час. при перемешивании, фильтрат упаривают до 5 *мл*, добавлением HCl к-ты осаждают себациновую к-ту, выход 67%, т. пл. 133,5—134,0°. Р-р 0,105 *г* I, т. пл. 94—95°, в 1,25 *мл* уксусного ангидрида и 1 капли $H_3PO_4$ (85%) после нагревания 1 час при 110° выливают на 25 *г* льда и получают 5,5″-диацетил-I (IV), выход 51%, т. пл. 249—250°. Десульфурацией 0,035 *г* IV и окислением 0,021 *г* полученного продукта 50 *мг* $CrO_3$ в 1,5 *мл* лед. $CH_3COOH$ получают гексадекан-2,15-дион, выход 69%, т. пл. 83—85° (из $CH_3OH$). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, № 1, 1295. Ф. Псальти

6Ж188. **Синтез тионафтена.** Кравченко В. М., Мильский В. И. «Тр. Донецк. индустр. ин-та», 1959 (1960), 39, 43—48.—Изучено влияние способа приготовления катализатора (КТ) на выход тионафтена (I) при пропускании стирола и $H_2S$ через нагретый (580—620°) $FeS/Al_2O_3$. Показано, что наилучшие результаты получены при применении КТ, обладающего наибол[ьшей] активностью и наивысшим насыпным весо[м] (100 *мл*/71,2 *г*), приготовленного следующим образо[м]: 4,75%-ный р-р $AlCl_3$ прибавляют к 5%-ному р-р[у] $NH_4OH$ при 70—80°; выпавший $Al(OH)_3$ через 24 час[а] промывают водой, фильтруют, промывают на фильтр[е] водой, сушат, выдерживают при 130—140° 1—2 часа, прокаливают в муфельной печи (600—630°, 6—7 час.), выдерживают 24 часа в р-ре $Fe(NO_3)_2$, денитрируют [в] трубчатой печи в слабом токе воздуха (200 *мл/мин*) в течение 3—4 час. при 530—600°; затем окись алюми[ния] сульфидируют при 600° пропусканием смеси [$H_2$] и $H_2S$ (1 : 2) со скоростью 10 объемов газа на 1 объе[м] КТ в 1 час. Синтез I осуществляют путем одновреме[н]ной подачи стирола и $H_2S$ (при молярном соотнош[ении] 1 : 4) в трубку из нержавеющей стали ($d_{вн}$ 25 *мм*, *l* 800 *мм*, зона максим. нагрева 100 *мм*), содержащу[ю] слой КТ (50—60 *мл*), со скоростью подачи стиро[ла] 30—40 *мл/час* при времени контакта 4—5 сек. Техн[ический] I промывают водой, 10%-ным р-ром $Na_2CO_3$, вновь в[о]дой, высушивают $CaCl_2$ и после двойной перегон[ки] получают I, выход 5%, т. кип. 210—240°, т. пл. 31,2—31,4° (из сп.). Увеличение кол-ва КТ и времени ко[н]такта приводит к повышению выхода I до 21%. В эт[их] условиях КТ, приготовленный из промышленной ок[и]си алюминия, также активен, как и КТ, приготовле[н]ный по способу авторов. Регенерацию КТ осуществл[я]ют пропусканием перегретого пара с примесью 25% воздуха через слой КТ со скоростью 200—300 объемо[в] на 1 объем КТ в 1 час. В. Родионо[в]

6Ж189. **Использование отходов производства поли[]стиролов. Сообщение III. Уточнение реакции межд[у] стильбеном и серой. Сообщение IV. О восстановлени[и] нитропроизводных тионессаля и тионессальсульфона.** Fortina Luigi, Montaudo Giorgio. Utilizzazione del residui polistirolici. Nota III. Precisazioni sull[a] reazione tra stilbene e zolfo. Nota IV. Sulla riduzione d[ei] nitro derivati del tionessale e del tionessalsolfone. «Ann. chimica», 1960, 50, № 3—4, 445—450, 451—454 (итал.).—*III.* При сплавлении стильбена и S образуются пента[]фенилциклопентадиен (I), тионессаль (тетрафенилтио[]фен) (II) и полисернистый тионессаль (III). Строени[е] I подтверждено спектральными характеристикам[и], строение III подтверждено окислением р-ром $KMnO_4$ в ацетоне в II. Последний не восстанавливается Zn и HCl, но при восстановлении Na и $C_5H_{11}OH$ превращается в 1,2-дифенил-3-бензилгидринден, т. пл. 181° (из *н*-$C_5H_{11}OH$), и тетрафенилбутан, т. пл. 89° (из $CH_3OH$). Смесь 30 *г* стильбена и 9 *г* S нагревают 8 час. при 250°, из плава извлекают теплым спиртом в-во, котор[ое] разделяют дробной кристаллизацией на II, выход 80%, т. пл. 184°, и III, т. пл. 166°; нерастворимый в спирт[е] остаток кристаллизуют из $C_5H_{11}OH$ и получают I, т. пл. 247°. Приведены кривые ИК-спектров I, 1,2-три[]фенил- и 1,2,3-трифенилциклопентадиенов и пента[]фенилциклопентадиена.

*IV.* Восстановление α-(4-нитро)- и α,α′-(4,4′-динит[]ро)-тионессалей водно-спирт. р-ром $Na_2S$, Zn и HCl или Zn и $CH_3COOH$ (кипячение 2 часа) приводит [к] α-(4-амино)- и α,α′-(4,4′-диамино)-тионессалям (IV, V), выходы ~100%, т. пл. 204° (из бзл.) и 272° (из толуо[]ла) соответственно. α-(4-нитро)-тионессальсульфо[н] при восстановлении $Na_2S$ дает α-(4-амино)-тионессаль[]сульфон, т. пл. 265° (из бзл.-петр. эф.); применени[е] Zn и HCl сопровождается восстановлением сульфон[а] и образованием IV. α,α′-(4,4′-динитро)-тионессальсуль[]фон восстанавливается Na и спиртом в α,α′-(4,4′-ди[]амино)-тионессальсульфон, т. пл. 288° (из бзл.-петр. эф.). При восстановлении IV и V Na и *н*-$C_5H_{11}OH$ по[]лучены 1-(*п*-аминофенил)-2,3,4-трифенилбутан, т. пл. 166° (из $CH_3OH$), и 1,4-ди-(*п*-аминофенил)-2,3-дифенил[]бутан, т. пл. 175°. Приведены λ (макс.) и lg ε синте[]зированных соединений. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 22, 88597. Д. Витковски[й]

6Ж190. **Легкость замыкания β-лактамного кольца.** Bose Ajay K., Ghosh-Mazumdar B. N., Chatterjee B. G., Ease of cyclization to the β-lactam ring «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2382—2386 (англ.).—ω-Галоидациламиномалоновые эфиры, где ацил = $CH_3CO$ и $C_2H_5CO$, легко циклизуются в четырех- и пятичленные лактамы в присутствии $N(C_2H_5)_3$; при ацил = *н*-$C_3H_7CO$ и *н*-$C_4H_9CO$ соответствующие шести- и семичленные циклы не образуются в этих условиях. Так, соединения $X_2CHCON(C_6H_4R)CH(COOC_2H_5)_2$ (**Iа, б**, где **а** R = H, X = Br; **б** R = *п*-$CH_3$, X = Cl) циклизованы в 1-фенил-3-бром- и 1-(*п*-толил)-3-хлор-4,4-дикарбэтоксиазетидиноны-2 (**IIа, б**), а продукт ацилирования анилиномалонового эфира (**III**) хлорангидридом β-фталимидо-β-бромпропионовой к-ты (**IV**) превращен в 1-фенил-3-фталимидометил-4,4-дикарбэтоксиазетидинон-2 (**IIв**). Соединения $BrCH_2CH_2CON(C_6H_5R)CH(COOR')_2$ (**Vа—в**, где **а** R = H, R' = $C_2H_5$; **б** R = H, R' = $CH_2C_6H_5$; **в** R = *п*-$CH_3$, R' = $C_2H_5$) превращены тем же методом в 1-фенил-5,5-дикарбэтокси-, 1-фенил-5,5-дикарбобензилокси- и 1-(*п*-толил)-5,5-дикарбэтоксипирролидиноны-2 (**VIа—в**) соответственно. Соединения $Br(CH_2)_nCON(C_6H_4R)CH(COOC_2H_5)_2$ (**VIIа—в**; где **а** *n* = 3, R = *п*-$CH_3$; **б** *n* = 3, R = H; **в** *n* = 4, R = H) уже не циклизуются при действии $N(C_2H_5)_3$; из **VIIа** при этой р-ции образуется четвертичная соль $Br^- \cdot (C_2H_5)_3N^+(CH_2)_3CON(C_6H_4CH_3\text{-}п)CHCOOC_2H_5$. Неспособность соединений **VII** к циклизации не находит объяснения, так как замыкание цикла в этом случае не вызывает в молекуле дополнительных напряжений. Производные монокарбоновых к-т $ClCH_2CON(C_6H_5)CH(R)COOC_2H_5$ (**VIIIа, б**; где **а** R = H, **б** R = $C_6H_5$), где α-водородный атом не активирован второй COOH-группой, не циклизуются в β-лактамы, также как соединение $ClCH_2CON(C_6H_5)CH_2C_6H_5$ (**IX**). Ацетанилидомалоновый эфир (**X**) не удалось алкилировать бромуксусным эфиром в присутствии $N(C_2H_5)_3$. Кипятят 4 часа р-р **III**, $Br_2CHCOOH$ и $PCl_3$ в $C_6H_6$ и выделяют **Iа**, выход 79%, т. пл. 84—85°. Аналогично синтезируют **Iб**, выход 86,5%. К р-ру **Iа** в $C_6H_6$ добавляют $N(C_2H_5)_3$ и через 16 час. отделяют **IIа**, выход 98%, $n^{26}D$ 1,5215, превращающийся при гидрировании над Pd/C в этилацетате в присутствии MgO в 1-R-4,4-дикарбэтоксиазетидинон-2 (**XI**, R = $C_6H_5$). Тем же методом, но в течение нескольких недель при ~20°, получают **IIб**, выход 62%, т. кип. 110°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,5277, из которого при гидрировании получают **XI** (R = *п*-$CH_3C_6H_4$), т. пл. 89,5—90,5° (из циклогексана). Р-р 2,5 *г* **III** и 3 *г* **IV** в $C_6H_6$ кипятят 3,5 часа, р-р промывают водой и $NaHCO_3$, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в $C_6H_6$, добавляют $N(C_2H_5)_3$, через 16 час. р-р смешивают с водой и из органич. слоя выделяют **IIв**, выход 50%, т. пл. 154—155° (из сп.). 5 *г* **III** в 40 *мл* $C_6H_6$, 3,1 *г* $BrCH_2CH_2COOH$ и 1,5 *мл* $PCl_3$ кипятят 2 часа, выделяют **Vа** и превращают его, как описано выше, в **VIа**, выход 53%, $n^{25}D$ 1,5136, $d_4^{30}$ 1,7586. Тем же методом синтезируют **Vб** и **Vв**, т. пл. 65—67°, и циклизуют их в **VIб**, выход 80%, т. пл. 95,5—96,5°, и **VIв**, выход 77%. Способом, описанным для получения **Iа**, синтезируют (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): **VIIа**, 82,5, 120/0,05; **б**, 93,5, 120/0,05 ($n^{25}D$ 1,5140); **в**, 90, —; **VIIIа**, —, 75; **б**, 77, 92,5 (из лигр.); **IX**, 71, —. 10 *г* **III**, 4,6 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 1 каплю конц. $H_2SO_4$ в 100 *мл* $C_6H_6$ кипятят 3 часа, отгоняют р-ритель, остаток размешивают с водой и получают **X**, выход 73%, т. пл. 57—58° (из лигр.).

Д. Витковский

6Ж191. **Химия нитропирролов. Сообщ. 5. Получение замещенных динитропирролов.** Новиков С. С., Сафонова Э. Н., Беликов В. М. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 6, 1053—1056.—В продолжение проводимых ранее исследований (см. РЖХим, 1960, № 1, 1219) изучена область применения р-ции образования замещ. 3,4-динитропирролов из ди-К-соли α,β,β-тринитропропионового альдегида (**I**), альдегидов и аминов. При взаимодействии **I** с $CH_2O$ и $NH_3$, $H_2NNH_2$, $H_2NCH_2CH_2NH_2$ и $H_2NCONH_2$ р-ция приводит к аморфным продуктам, из которых не выделено никаких индивидуальных в-в. При р-ции **I** с $CH_2O$ и $C_6H_5CH_2NH_2$ (**II**), $HOCH_2CH_2NH_2$ (**III**) и $H_2NCH_2COOC_2H_5$ (**IV**) выделены соответственно 3,4-динитро-N-бензилпиррол (**V**), 3,4-динитро-N-(β-оксиэтил)-пиррол (**VI**) и этиловый эфир 3,4-динитро-N-пиррилуксусной к-ты (**VII**, **VIII** к-та). Взаимодействие **I**, $CH_3NH_2$ и $CH_3CHO$ или $C_2H_5CHO$ приводит соответственно к 1,2-диметил-3,4-динитропирролу (**IX**) и 1-метил-2-этил-3,4-динитропирролу (**X**). Акролеин, кротоновый альдегид и бензальдегид в указанной р-ции дают смолы. Везде использована неочищ. **I** с содержанием ~40% KBr. **I** [из 50 *г* α,β-дибромформилакриловой к-ты (**XI**)] растворяют в воде, добавляют несколько капель р-ра $NH_4OH$, 28 *мл* 28%-ного р-ра $CH_2O$ и 15 *г* хлоргидрата **II** и через 3—4 часа отфильтровывают **V**, выход 18,2%, т. пл. 108—109° (из $CH_3COOH$, сп.). Аналогично из 11 *г* хлоргидрата **III** получают **VI**, выход 16,7%, т. пл. 77—79° (из сп. при охлаждении). К суспензии 1 *г* **VI** и 0,3 *г* красного фосфора в 10 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,3 *г* $Br_2$ в 5 *мл* $CHCl_3$, нагревают 1 час, фильтруют, упаривают и получают 3,4-динитро-N-(β-бромэтил)-пиррол, выход 24,5%, т. пл. 87—87,5° (из сп.). Аналогично **V** из 15,5 *г* хлоргидрата **IV** получают **VII**, выход 12%, т. пл. 83,5—85° (из сп.). К р-ру 0,5 *г* **VII** в 10 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 2 *мл* конц. HCl и через 48 час. отфильтровывают метиловый эфир **VIII**, выход 89%, т. пл. 114,5—116° (из сп.). К р-ру 9,6 *г* **VII** в 150 *мл* конц. $H_2SO_4$ прибавляют за 10—15 мин. 50 *мл* воды, выливают в равное кол-во воды и получают **VIII**, выход 93%, т. пл. 243—244° (разл.). 1 *г* анилиновой соли анила тринитропропионового альдегида (**XII** анил) смешивают с 15 *мл* спирта, 0,4 *мл* 28%-ного р-ра $CH_2O$ и 1—2 каплями анилина, нагревают до растворения, добавляют 1—2 *мл* конц. $NH_3$ и после охлаждения отфильтровывают 0,15 *г* в-ва $C_{16}H_{13}N_3O_2$, т. пл. 130—131° (из сп.). 0,5 *г* **XII**, 0,174 *г* анилина и 0,2 *г* 28%-ного $CH_2O$ растворяют в 15 *мл* ацетона, оставляют до полного испарения и после кристаллизации из спирта или смеси дихлорэтана с изооктаном получают в-во $C_{13}H_{11}N_3O_2$, т. пл. 202—203°. Р-р **I** (из 25 *г* **XI**), 2—3 капли $NH_4OH$, 13 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ и 10 *мл* $CH_3CHO$ в воде слегка нагревают и через 3—4 часа выделяют **IX**, выход 3,6%, т. пл. 116—117° (из лед. $CH_3COOH$, сп.). Аналогично получен **X**, выход 13%, т. пл. 142—143° (из бзл.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 1, 1218.

В. Беликов

6Ж192. **Синтез лактама пирролакриловой кислоты.** Agosta William C. The synthesis of a pyrrole acrylic lactam. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2258—2261 (англ.).—Синтезирован лактам 2,4-диметил-3-карбэтоксипиррол-5-(β-акриловой) к-ты (**I**, **II** к-та), для чего 2,4-диметил-3-карбэтокси-5-формилпиррол (**III**) конденсирован по Кновенагелю с малоновой к-той (**IV**) в 2,4-диметил-3-карбэтокси-5-(β,β-дикарбоксивинил)-пиррол (**V**), циклизованный кипячением с $(CH_3CO)_2O$ в **I**. Строение **I** подтверждено гидрированием над Pd/C в $C_6H_6$ в лактам 2,4-диметил-3-карбэтоксипиррол-5-(β-пропионовой) к-ты (**VI**, **VII** к-та), выход 77%, т. пл. 116° (из циклогексана), синтезированный также из **VI**; при кипячении **VII** 2,5 часа с $(CH_3CO)_2O$ получен ангидрид **VII**, выход 79%, т. пл. 148—149° (разл.; из бзл.), превращенный кипячением с $(CH_3CO)_2O$ и $CH_3COONa$ в **VI**. Соединение **I** превращено действием (1 мин.) р-ра $C_2H_5ONa$ в спирте в этиловый эфир **II**, выход 50%, т. пл. 58—59° (из водн. сп.), который при гидрировании над Pd/C в абс. спирте дает этиловый эфир **VII**. Легкость гидролиза и гидрирования **I**, а также его спектральные характеристики согласуются с предложенным для него строением. 2 *г* **III** и 2 *г* **IV** в 100 *мл* абс. спирта, содержащего 2 *мл* $NH(C_2H_5)_2$, кипятят 24 часа в атмосфере $N_2$, разбавляют

водой, подкисляют $H_2SO_4$ и отделяют **V**, выход 85%, т. разл. 214—215°. 1 *г* **V** и 45 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час в атмосфере $N_2$, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток извлекают циклогексаном, р-р хроматографируют на $Al_2O_3$ и вымывают смесью циклогексана-$C_6H_6$ (2 : 1) **I**, выход 37%, т. пл. 125,8—126,4° (из циклогексана). Д. Витковский

**6Ж193. Образование эпоксидов при фотоокислении пирролов и фуранов.** Wasserman Harry H., Liberles Arno. Formation of epoxides in the pyrrole and furan series by photoöxidation, «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 8, 2086 (англ.).—2,3,4,5-тетрафенилпиррол (I) в $CH_3OH$ под действием воздуха и света, в присутствии метиленового синего окисляется с образованием 5-метокси-3,4-эпокси-2,3,4,5-тетрафенил-$\Delta^1$-пирролина, выход 55%, т. пл. 164—165°, превращающегося при действии 1 н. HCl в окись цисдибензоилстильбен (II), т. пл. 172—173°, и α-N-бензоиламино-α'-бензоилстильбен, выход 30%, т. пл. 191°. Фотоокислением I в присутствии KOH получают 5-кето-2,3,4,4-тетрафенил-$\Delta^2$-пирролин, выход 35%, т. пл. 213—215°. Фотоокислением тетрагидрофурана в $CH_3OH$ получают *цис*-дибензоилстильбен и 2,5-диметокси-2,3,4,5-тетрафенил-2,5-дигидрофуран, а в ацетоне получают II, выход 45%, и трибензоилфенилметан, выход 20%, т. пл. 151—152°, λ(макс.) (в хлф.) 5,75 μ, 5,99 μ. Ф. Псальти

**6Ж194. Образование индольного кольца из β,β-дифенилэтиленазобензола.** Wasserman Harry H., Nettleton Harry R. Indole ring formation from β,β-diphenylethyleneazobenzene. «Tetrahedron Letters», 1960, № 7, 33—36 (англ.).—При действии избытка $C_6H_5MgBr$ на диазоуксусный эфир получают фенилгидразон дифенилгликолевого альдегида, т. пл. 130°, который дегидратируют в $(C_6H_5)_2C{=}CHN{=}NC_6H_5$ (I), т. пл. 72°. Структура I предложена авторами на основании хим. и спектроскопич. данных. При нагревании I в $CH_3COOH$ в присутствии следов $H_2SO_4$ получат N-анилино-3-фенилиндол (II), т. пл. 140°. Строение II доказано УФ-спектром и превращением II в 3-фенилиндол при нагревании в этиленгликоле. Приведены кривая УФ-спектра II и аддитивная кривая коэф. экстинкции анилина и 3-фенилиндола. В. Демьянович

**6Ж195. Двойная перегруппировка Вагнера — Меервейна 2,3-дизамещенных индолов.** Nakazaki Masao. Twofold Wagner-Meerwein type rearrangement of 2,3-disubstituted indoles. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 4, 461—465 (англ.).—При нагревании 2,3-дизамещ. индолов с $AlCl_3$ при 220—240° происходит перегруппировка Вагнера — Меервейна. К р-ру 7 *г* фенилгидразона фенилацетона (I) в 70 *мл* $CH_3COOH$ прибавляют 5,1 *г* эфирата $BF_3$, кипятят 3 часа, добавляют воду и экстрагируют эфиром 2-метил-3-фенилиндол (II), выход 57,5%, т. кип. 196—200°/3 *мм*, т. пл. 78—79° (из петр. эф.); пикрат (ПК), т. пл. 139—140° (из сп.). II с выходом 34,6% получают также описанным методом (Trenkler B., Ann., 1888, 288, 111). При озонолизе II получают *о*-ацетаминобензофенон (III), т. пл. 86—88° (из водн. сп.). 2,3-дифенилиндол озонируют в $CH_3COOH$ или этилацетате, получают озонид, т. разл. 152—153° (из водн. сп., затем из сп.); 1,5 *г* последнего, 30 *мл* $CH_3COOH$ и 10 *мл* р-ра HJ кипятят 5 час., экстрагируют эфиром, из эфирного слоя выделяют бензойную к-ту, из водн. слоя получают *о*-аминобензофенон. 0,287 *г* последнего нагревают 2 часа с 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$, получают III. Смесь 0,8 *г* II, 0,8 *г* $AlCl_3$ и 0,1 *г* NaCl нагревают 15 мин. при 220° и 5 мин. при 220—240°, добавляют воду и экстрагируют эфиром, получают 2-фенил-3-метилиндол (IV), выход 0,482 *г*, т. кип. 194—195°/2 *мм*, т. пл. 89—90° (из сп.-воды); ПК, т. пл. 144—145°. 5,6-дигидро-7-бенз[c]-карбазол (V) получают из 15 *мл* $CH_3COOH$, 2,2 *г* фенилгидразина и 2,9 *г* β-тетралона, т. пл. 102—103°; ПК, т. пл. 129—130° (из сп.), **V** нагревают при 250—260° с 5%-ным Pd/C, получают 7-бенз-[c]-карбазол (VI), выход 0,27 *г* (из 0,5 *г* **V**), т. пл. 135—136° (из бзл.-лигр.). Из смеси 1 *г* **V**, 1 *г* $AlCl_3$ и 0,1 *г* NaCl аналогично получению **IV** получают 11-бенз-[a]-карбазол (VII), выход 0,206 *г*, т. пл. 227—228° (из бзл.). VII получают нагреванием при 250—260° 5,6-дигидро-11-бенз-[a]-карбазола (VIII) с 5%-ным Pd/C. VIII синтезируют по описанному методу (Organic Syntheses, 1950, 30, 90). Приведены данные УФ-спектров для II—VIII. Обсужден механизм перегруппировок II и V. В. Демьянович

**6Ж196. Синтез 5- и 6-хлор-, 5-метил- и 5,6,7-триметилпроизводных триптамина.** Benington F., Morin R. D., Clark L. C., Jr. Synthesis of some 5- and 6-chloro, 5-methyl, and 5,6,7-trimethyl derivatives of tryptamine, «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 9, 1542—1547 (англ.).—Для фармакологич. исследований синтезированы 5-хлор-N,N-диметилтриптамин (I, II триптамин), 6-хлор-N,N-диметил-II, 6-хлор-II, 5,6,7,N,N-пентаметил-II и 5,N,N-триметил-II. К 10 *г* 5-метилиндола в 200 *мл* эфира прибавляют 12 *мл* ClCOCOCl в 15 *мл* эфира, отфильтровывают и промывают осадок, суспендируют его в эфире и прибавляют по каплям 10,6 *г* $(CH_3)_2NH$ в эфире, получают 5,N,N-триметил-3-глиоксамидиндол (III), выход 82,2%, т. пл. 184—185° (из бзл.-сп.). К суспензии 9,9 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* эфира прибавляют 14,4 *г* III в 100 *мл* горячего $C_6H_6$, кипятят 1 час, охлаждают, выделяют 5,N,N-триметил-II, выход 59%, т. кип. 140—142°/0,3 *мм*, т. пл. 99—100°; соль с малеиновой к-той $C_{17}H_{22}N_2O_4$, т. пл. 94—95°. Аналогично из 5 *г* 5-хлориндола и 5,5 *мл* ClCOCOCl в 85 *мл* эфира получен 5-хлор-3-диметилглиоксамидиндол (IV), выход 67%, т. пл. 193—194° (из бзл.-сп.). При восстановлении 5,4 *мл* IV в 75 *мл* $C_6H_6$ 3,6 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира получен I, выход (хлоргидрата) 91%, т. пл. 197—198° (из сп.-эф.). Из 6-хлориндола аналогично получен 6-хлор-3-глиоксамидиндол, выход 94,5%, т. пл. 269—270° (разл.; из сп.), который $LiAlH_4$ восстановлен в 6-хлор-II, выход (хлоргидрата) 41%, т. пл. 224—225° (из сп.-эф.). Из 15,2 *г* 6-хлориндола и ClCOCOCl с последующей обработкой $(CH_3)_2NH$ получен 6-хлор-3-N,N-диметилглиоксамидиндол (V), выход 84%, т. пл. 267—268° (из бзл.-сп.). Восстановлением V $LiAlH_4$ получен 6-хлор-II, выход 80%, т. пл. 196—197° (из сп.-эф.). К 176 *г* $Ca(ClO)_2$ в 880 *мл* воды при охлаждении прибавляют 123 *г* $K_2CO_3$ и 35 *г* KOH в 350 *мл* воды, через 30 мин. $CaCO_3$ отфильтровывают и промывают водой. К объединенным фильтратам (55°) прибавляют 50 *г* 3,4,5-триметилацетофенона (VI) (60—70°), охлаждают, через 40 мин. (20°) прибавляют 3 *г* $NaHSO_3$ в 120 *мл* воды, подкисляют конц. HCl, получают 2-хлор-3,4,5-триметилбензойную к-ту, выход 59 *г*, т. пл. 192—193° (из бзл.). К р-ру NaBrO (из 79,2 *г* $Br_2$ и 1200 *мл* 5%-ного NaOH) прибавляют 26,8 *г* VI, через 18 час. удаляют 40,2 *г* $CHBr_3$, выделяют 3,4,5-триметилбензойную к-ту (VII), выход 64%, т. пл. 218—220°. Из 54,6 *г* VII и 100 *мл* $SOCl_2$ получают 3,4,5-триметилбензоилхлорид (VIII), выход 60,2 *г*, т. пл. 100—105°/0,1 *мм*, т. пл. 46—47°. Восстанавливают 120 *г* VIII в 350 *мл* толуола над 10 *г* Pd/$BaSO_4$, получают 3,4,5-триметилбензальдегид (IX), выход 67%, т. пл. 60—61°. К смеси $HNO_3$ и $H_2SO_4$ (по 15 *мл*) при 15—20° прибавляют 3,1 *г* IX, получают 2,6-динитро-3,4,5-триметилбензальдегид, выход 1,7 *г*, т. пл. 154—155°. К 150 *мл* конц. $H_2SO_4$ прибавляют 22,2 *г* IX, охлаждают до 8°, через 15—30 мин. до —25°, добавляют $KNO_3$ при —5°, через 1,5 часа при 3° добавляют 1 *л* воды (0°), выделяют 23,4 *г* 2-нитро-3,4,5-триметилбензальдегида, т. кип. 127—130°/0,15 *мм*. К 51,3 *г* VIII в 530 *мл* $CH_3OH$ и 20 *мл* $CH_3NO_2$ добавляют 37 *мл* 45%-ного KOH (15°), через 20 мин. при 11—13° выливают в смесь 175 *мл* конц. HCl и льда, выделяют 3,4,5-триметил-2, β-динитростирол (X), выход 76%, т. пл. 185—186° (из сп.-этилацетата). К 5,9 *г* X в 250 *мл* этилацетата прибавляют 2 *г* 10%-ного Pd/C и гидрируют при 3,6 *ат*, получают 5,6,7-триметилиндол (XI), выход 92,8%, т. пл. 66—67° (из петр. эф.). При гидрировании 16,5 *г* X в

200 *мл* этилацетата, 25 *мл* спирта и 25 *мл* лед. $CH_3COOH$ над 2 *г* 10%-ного Pd/C выделен 2-нитро-3,4,5-триметилфенилацетальдоксим, т. пл. 183—184°. 7,5 *г* **XI** в 100 *мл* эфира обрабатывают 7,5 *г* ClCOCOCl и затем 6,8 *г* $(CH_3)_2NH$, получают 5,6,7-N,N-пентаметил-3-глиоксамидиндол, выход 50%, т. пл. 192—193°, который восстанавливают $LiAlH_4$ в 5,6,7,N,N-пентаметил-**II**, выход 85%, т. пл. 124—125°. Нитрованием 120,4 *г* 5-хлорбензальдегида 88 *г* $KNO_3$ в 1200 *мл* конц. $H_2SO_4$ получен 2-нитро-5-хлорбензальдегид (**XII**), выход 66,5%, т. пл. 78,5—79,5° (из эф.-петр. эф.). 122,9 *г* **XII** обрабатывают 40,4 *г* $CH_3NO_2$ и 132 *мл* $CH_3OH$ (10—15°), добавляют 27,8 *г* NaOH в 67 *мл* воды, через 2 часа (0—5°) выделяют α-(2-нитро-5-хлорфенил)-β-нитроэтанол (**XIII**), выход 51%, т. пл. 89—90° (из хлф.-петр. эф.). Обрабатывают безводн. $CH_3COONa$ (из 56 *г* тригидрата) и 90 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 20 *г* **XIII** (кипячение 5 час.), выливают в 60 *мл* воды, получают 2-нитро-5-хлор-β-нитростирол (**XIV**), выход 95,4%, т. пл. 124—125° (из сп.). При гидрировании **XIV** над 10%-ным Pd/C вместо 5-хлориндола выделен индол, выход 52,1%, т. пл. 52,5—53°.

Л. Аксанова

6Ж197. **Новый класс высокоактивных антигистаминных веществ.** Huebner C. F., Donoghue Ellen, Wenk Patricia, Sury E., Nelson J. A. A new class of highly active antihistaminics. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 8, 2077—2078 (англ.).—Конденсацией бензальфталида с диметиламиноэтиламином получают 3-бензидин-2-(2-диметиламиноэтил)-фталимидин, т. пл. 225—226°, каталитич. восстановление которого дает 3-бензилфталимидин; дальнейшее восстановление $LiAlH_4$ дает 1-бензил-2-(2-диметиламиноэтил)-изоиндолин, т. пл. 200—201°, обладающий мягкими антигистаминными свойствами и являющийся сильным местным анестетиком. Из 2-(диметиламиноэтил)-инданона-1, т. кип. 132°/1,7 *мм*, полученного р-цией с литийорганич. соединением (из 2-этилпиридина и $C_6H_5Li$) и последующей дегидратацией, получают *dl*-2{1-[2-(2-диметиламиноэтил)-3-инденил]-этил}-пиридин, температура плавления 159—161°, *l*-изомер которого обладает наибольшей антигистаминной активностью.

Ф. Псальти

6Ж198. **δ-Лактоны и δ-лактамы. XXI. Дибромиды δ-енollлактамов (5,6-дибром-5,6-диалкилпиперидоны-2).** Шушерина Н. П., Головин А. В., Левина Р. Я. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 6, 1762—1769.—Циклизацией кетонов $CH_3COCH(R)CH_2CH_2CN$ (**I**) синтезированы производные 3,4-дигидропиридона-2 (**II**), которые при р-ции с бромом превращаются в 5,6-дибром-**II** (**III**). При действии холодной воды **III** отщепляют 1 молекулу HBr и образуют $\Delta^6$-5-бромпиридоны-2 (**IV**). При действии диэтиланилина (**V**) или при нагревании с водой **IV** превращаются в диалкилпиридоны-2 (**VI**). Последние образуются также при р-ции **III** с **V**. Перегонка **IV** в вакууме или их нагревание в ксилоле приводит к образованию бромгидратов **VI**. Р-р 0,5 моля **I** в 100 *мл* $CHCl_3$ насыщают сухим HCl и оставляют на 4 часа при ~20°. Описанным способом получают следующие **II** (указаны R, выход в %, т. пл. в °С): $CH_3$, 54, 125—126 (из этилацетата); *н*-$C_3H_7$, 36, 67—69 (из эф.); *изо*-$C_3H_7$, 25, 99—100 (из петр. эф.); $C_4H_9$, 60, 58 (из петр. эф.). К р-ру 0,1 моля **II** в 50—60 *мл* $CHCl_3$ прибавляют при охлаждении и размешивании 0,1 моля $Br_2$ в 10 *мл* $CHCl_3$. Описанным способом получают следующие **III** (указаны R, т. пл. в °С): $CH_3$, —; *н*-$C_3H_7$, 70—72 (из бзл.); *изо*-$C_3H_7$, 79—80 (из бзл.); $C_4H_9$, 69—71 (из бзл.). Смесь 0,01 моля **III** и 15—20 *мл* холодной воды размешивают 30—40 мин., описанным способом получают следующие **IV** (здесь и далее указаны R, выход в %, т. пл. в °С): $CH_3$, 65, 91—93 (из бзл.): *н*-$C_3H_7$, 80, 113—114 (из петр. эф.); *изо*-$C_3H_7$, 73, 107—108 (из петр. эф.); $C_4H_9$ (**IVa**), 68, 108—109 (из петр. эф.). 0,01 моля **IV** нагревают 10—15 мин. в вакууме 40—50 *мм* и перегоняют. Описанным способом получают бромгидраты следующих **VI**: $CH_3$, 50, 153—155 (из этилацетата): *изо*-$C_3H_7$, 48, 177—178 (из ацетона); $C_4H_9$ (**VII**), 48, 185—187 (из ацетона). Смесь 1 *г* **IVa** и 6 *мл* ксилола нагревают 15 мин., получают **VII**. Смесь 0,01 моля **IV** и 0,01 моля **V** нагревают 10 мин. при 150—160°, растворяют в 8 *мл* воды и нейтрализуют $NH_4OH$. Описанным способом получают следующие **VI**: $CH_3$ (**VIa**), 10, 205—206 (из ацетона); *н*-$C_3H_7$ (**VIб**), 25, 129—130 (из ацетона); *изо*-$C_3H_7$ (**VIв**), 25, 171—171,5 (из петр. эф.); $C_4H_9$ (**VIг**), 45, 92—93 (из петр. эф.). Смесь 0,01 моля **IV** и 5 *мл* воды кипятят 15 мин. и нейтрализуют $NH_4OH$. Описанным способом получают **VIa—г**, выходы которых равны соответственно 15, 15, 17 и 23%. Смесь 0,05 моля **III** и 0,1 моля **V** нагревают 5—10 мин. при 150—160°, растворяют в 5—10 *мл* горячей воды и нейтрализуют $NH_4OH$. Описанным способом получают **VIб—г** с выходом соответственно 23, 20 и 23%. Сообщение XX см. РЖХим, 1960, № 20, 80999.

А. Травин

6Ж199. **Синтез N-(5-диметиламино-*н*-пентил)-3-азабицикло-[3,3,1]-нонана.** Rossi Silvano, Valvo Carmela. Sintesi del N-(5-dimetilammino *n*-pentil), 3-aza, biciclo [3-3-1] nonano. «Chimica e industria», 1960, 42, № 6, 637—638 (итал.).—Конденсацией N,N-диметилкадаверина (**I**) с гексагидроизофталевым ангидридом (**II**) получен N-(5-диметиламинопентил)-гексагидроизофталимид (**III**), восстановленный в фармакологически интересный N-(5-диметиламинопентил)-3-азабицикло-[3,3,1]-нонан (**IV**). Улучшен синтез **I**. Взвесь 11,3 *г* глутаримида в 45 *мл* спирта и 6 *г* $NH(CH_3)_2$ нагревают в запаянной трубке 7 час. при 100—110°, р-р сгущают и извлекают эфиром N,N-диметилглутарамид, т. пл 97—98° (из этилацетата), который восстанавливают $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (кипячение 3 часа) в **I**, т. кип. 54°/2 *мм*. Смесь 2,7 *г* **I** и 3,18 *г* **II** нагревают 16 час. при 140° и перегоняют **III**, т. кип. 197—198°/0,05 *мм*; пикрат, т. пл. 112—114° (из сп.). Кипятят **III** 5 час. с $LiAlH_4$ в эфире и выделяют **IV**, т кип. 116—118°/1 *мм*; пикрат, температура плавления 164—166° (из сп.); йодметилат, температура плавления 172—174° (из сп.-эф.).

Д. Витковский

6Ж200. **Получение 3-окси-5-оксиметил-2,4-диметилпиридина (4-дезоксиадермина).** Wibaut J. P., Uhlenbroek J. H., Kooyman E. C., Kettenes D. K. Note on the preparation of 3-hydroxy-5-hydroxymethyl-2,4-dimethyl-pyridine. (4-desoxyadermine). «Recueil trav. chim.», 1960, 79, № 5, 481—484 (англ.).—Улучшен синтез промежуточных соединений в получении 4-дезоксиадермина (**I**) и превращение 3-амино-2,4-диметил-5-метиламинопиридина (**II**) в **I** с общим выходом 15%. В р-р 0,25 моля цианацетамида в 150 *мл* спирта добавляют 3 *мл* пиперидина, осторожно кипятят и медленно добавляют 0,25 моля ацетилацетона, кипятят 30 мин., охлаждают, получают 6-окси-5-циано-2,4-диметилпиридин (**III**), выход 97%, т. пл. 294°. В суспензию 0,5 моля **III** в 300 *мл* уксусного ангидрида добавляют 1/5 кол-ва смеси из 44 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,52) и 40 *мл* уксусного ангидрида при 35°, остальную часть нитрующей смеси добавляют при 45—50° за 8—12 мин., перемешивают еще 10 мин. при 39—40°, выливают на лед (1 *кг*) и перемешивают 3—4 часа, получают 3-нитро-**III**, выход 68—70%, т. пл. 265—268° (разл.). К смеси 0,26 моля последнего и 0,31 моля $PCl_5$ прибавляют 30 *мл* $POCl_3$, нагревают 45 мин. при 130°, $POCl_3$ отгоняют в вакууме, остаток выливают в холодную воду, получают 6-хлор-3-нитро-2,4-диметилпиридин (**IV**), вы-

ход 70%, т. пл. 112—113° (из сп.). Р-р 0,034 моля **IV** в 200 *мл* $CH_3OH$ и 17 *мл* 2 н. HCl гидрируют над 5 *г* Pd/C (из 0,2 *г* $PdCl_2$ и 5 *г* угля в 100 *мл* разб. HCl) при 20° 1,5 часа, выпадает дихлоргидрат моногидрата **II**, выход 70—75%, т. пл. 310° (разл.). В р-р 0,0144 моля последнего в 20 *мл* дистил. воды и 35 *мл* 1,4 н. $H_2SO_4$ добавляют по каплям р-р 0,035 моля $Ba(NO_2)_2$ при т-ре ниже 0°, выдерживают 1 час при 0° и 1 час при 15° (свободную $HNO_2$ разлагают мочевиной), нагревают 6 час. при 90° и кипятят несколько минут, фильтруют, добавляют в фильтрат несколько капель разб. $H_2SO_4$, обрабатывают углем и упаривают, получают хлоргидрат I, выход 45%, т. пл. 264° (испр.; из абс. сп.).

Ф. Псальти

**6Ж201. Таутомеризм оксипиридинов. II. Бромирование 2,4-диоксипиридина и его этильных производных.** Kolder C. R., Hertog H. J. den. Tautomerism of hydroxypyridines. II. Bromination of 2,4-dihydroxypyridine and its ethyl derivatives. «Recueil trav. chim.», 1960, 79, № 5, 474—480 (англ.).—При бромировании 2,4-диоксипиридина (I), 2-этокси-4-оксипиридина (II) и 2-окси-4-этоксипиридина (III) получают соответственно 3-бромпроизводные **I, II** и **III** (**IV—VI**). При бромировании 2,4-диэтоксипиридин (**VII**) получают 2,4-диэтокси-5-бромпиридин (**VIII**). 0,75 *г* 2-амино-4-этоксипиридина в 7 *мл* 30%-ной $H_2SO_4$ диазотируют при 0° р-ром 0,4 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, нагревают 1 час при 60°, добавляют NaOH до слабокислой р-ции, эфиром извлекают III, выход 90—95%, т. пл. 165,5—166,5°. Так же из 4-амино-2-этоксипиридина получают II, выход 90%, т. пл. 128—129°. К 0,001 моля **I** (**II, III** или **VII**) в 3 *мл* пиридина при 0° добавляют 0,0011 моля $Br_2$ в 4 *мл* пиридина, оставляют на 1 час, р-ритель отгоняют в вакууме, разбавляют 10 *мл* воды, получают **IV**, выход 90%, т. пл. 249—251°. Аналогично получают (**V** и **VI** извлекают эфиром из слегка подкисленной реакционной массы после отгонки пиридина) **V**, выход 80%, т. пл. 119—119,5° (из воды), **VI**, выход 80%, т. пл. 181—182° (из воды), и **VIII** (извлекают эфиром из слегка подщелоченного р-ра), выход 90%, т. пл. 71—72° (из водн. сп.). К р-ру 0,1 *г* **IV** в 50 *мл* абс. спирта при 0° добавляют эфирный р-р 0,005 моля диазоэтана, через несколько часов р-ритель отгоняют, остаток перегоняют с паром, получают 3-бром-2,4-диэтоксипиридин (IX), т. пл. 55—55,5° (из водн. сп.). Аналогично получают IX из VI или V с выходом соответственно 50—55% и 60—65%; из 5-бром-2,4-диоксипиридина получают VIII, выход 65—70%. Приведены УФ-спектры **I—IX**. Сообщение I см. РЖХим, 1956, № 22, 71520.

И. Котляревский

**6Ж202. Замещенные при азоте производные пиридиндикарбоновой-2,5 кислоты.** Peterson Marvin L. Nitrogen-substituted derivatives of 2,5-pyridinedicarboxylic acid. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 4, 565—569 (англ.).—Метосульфат N-метил-2,5-дикарбометоксипиридиния (I) легко реагируют в щел. среде с $K_3Fe(CN)_6$ (II) с образованием N-метил-5-карбометоксипиридона-2 (III) и N-метил-5-карбоксипиридона-2 (**IV**). Из I кипячением с HCl-к-той получают 2,5-дикарбокси-N-метилпиридинийбетаин (**V**), который с **II** дает **IV**. N-окись 5-карбометокси-2-карбоксипиридина (**VI**) с $C_6H_5COCl$ дает 5-карбоксипиридон-2 (**VII**). **VI** с уксусным ангидридом дает 3-карбометоксипиридон-4 (**VIII**), который гидролизуется в 3-карбоксипиридон-4 (**IX**), получающийся также при р-ции **VI** с $CH_3COCl$. 3 моля пиридиндикарбоновой-2,5 к-ты кипятят 6 час. с 3,2 *л* $CH_3OH$ и 480 *мл* конц. $H_2SO_4$, нейтрализуют 4,5 *л* 25%-ного $Na_2CO_3$ и $CHCl_3$ извлекают 2,5-дикарбометоксипиридина (X), выход 69%, т. пл. 162—163°. 0,1 моля X, 0,16 моля $(CH_2)_2SO_4$ и 100 *мл* $C_6H_6$ кипятят 3 часа, получают 26 *г* I, т. пл. 88—89° (из ацетона). I (из 0,2 моля X) кипятят 3 часа со 100 *мл* конц. HCl, получают V, выход 55%, т. пл. 170° (разл.; из воды). 0,05 моля I добавляют к смеси 0,1 моля II, 0,15 моля NaOH и 100 *мл* воды при 35—40°, водн. р-р экстрагируют $CHCl_3$, получают 1 *г* **III**, т. пл. 138,3—139,2° (из воды); при подкислении водн. р-ра после удаления III получают IV, т. пл. 241—243°. IV получают также при окислении V щел. р-ром **II**. При р-ции (100—105°, 16,5 часа) 0,6 моля X с 300 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 150 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ получают **VI**, т. пл. 151° (разл.; из сп.). **VI** нагревают 15 мин. с 40 *мл* 10%-ного NaOH, подкисляют конц. HCl, получают N-окись 2,5-дикарбоксипиридина, т. пл. 242—244° (разл.). 0,57 моля $C_6H_5COCl$ добавляют к 0,51 моля **VI** в 50 *мл* диоксана при 90°, р-ритель отгоняют, остаток экстрагируют 10%-ным $Na_2CO_3$, остаток кипятят 1 час с 15%-ной HCl, охлаждают, получают **VII**, т. пл. 303,4—303,7° (из воды). **VII** получают также нагреванием (200°, 4 часа) смеси 0,105 моля пиридона-2 с 40 *г* $K_2CO_3$ под давлением $CO_2$ при 35 *ат* с последующим подкислением водн. р-ра реакционной смеси. Смесь 0,152 моля **VI** и 90 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 10 мин. при 45—70°, удаляют $(CH_3CO)_2O$ в вакууме, получают ацетоксикарбометоксипиридин, т. пл. 100—101,5° (из бзл.); если р-р упаривают при 20° и атмосферном давлении и оставляют на неделю, получают **VIII**, т. пл. 82—84° (из бзл.-петр. эф.). **VIII** кипятят 11,5 часа с конц. HCl, нейтрализуют $Na_2CO_3$, получают **IX**, т. пл. 245—247° (из воды). Смесь из 0,225 моля 2,5-*бис*-(N,N-диэтилкарбоксамидо)-пиридина, 200 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 100 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ кипятят 3 часа, р-ритель удаляют, получают N-окись 2,5-*бис*-(N,N-диэтилкарбоксамидо)-пиридина, т. пл. 166,5—167,4°.

И. Котляревский

**6Ж203. Катализируемое натрием алкилирование алкилпиридинов в боковой цепи.** Pines Herman, Notari Bruno. Sodium-catalyzed side chain alkylation of alkylpyridines. Synthesis of alkylpyridines. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2209—2213 (англ.).—Этилирование 2-R- и 4-R-пиридинов [**Ia—ж, IIa—ж**, где **а** R = $C_2H_5$, **б** R = *н*-$C_3H_7$, **в** R = *изо*-$C_3H_7$, **г** R = *втор*-$C_4H_9$, **д** R = *изо*-$C_4H_9$, **е** R = $CH(C_2H_5)_2$, **ж** R = $CH(CH_3)$-(*изо*-$C_6H_7$)] этиленом в присутствии Na в описанных ранее условиях (см. РЖХим, 1960, № 2, 5022) приводит к образованию 2- и 4-*втор*-бутил-, этилпропил-, *трет*-амил-, метилэтилпропил-, этилизобутил-, диэтилпропил- и метилэтилизобутилпиридинов соответственно. Этилирование **IIa—д** проходит при 140—145° и 28—59 *ат* с выходами 60—65%; для этилирования **IIе, ж** требуется т-ра 160—180° при 55—62 *ат* и присутствие антрацена, выходы продуктов 32—65%. Этилирование **Ia—ж** проходит или в более жестких условиях (**Ia**, 175°) или в присутствии антрацена (**Iб—ж**), выходы 4—88%. Пропилирование **Ia, б** и **IIa, б** также идет только в присутствии антрацена при 150—160° и 50—66 *ат*, причем образуются 2- и 4-метилизобутил- и этилизобутилпиридины. Состав образующихся смесей определялся методом газовой хроматографии и ИК-спектроскопии. Кинетич. исследование на примере **IIa** показывает, что алкилирование проходит как р-ция первого порядка (при 1—15 *ат*), скорость его пропорциональна кол-ву Na и механизм полностью совпадает с механизмом алкилирования пиколинов и алкилароматич. соединений. С целью сопоставления синтезированы **Iг—ж, IIб, г—ж** и 2- и 4-R-пиридины [**IIIa—г, IVa—д**, где **а** R = $CH(C_2H_5)$(*изо*-$C_3H_7$), **б** R = *трет*-$C_5H_{11}$, **в** R = $C(CH_3)(C_2H_5)_2$, **г** R = $C(CH_3)(C_2H_5)$(*изо*-$C_3H_7$), **д** R = $C(C_2H_5)_3$]. К р-ру 0,2 *г* $Fe(NO_3)_3$ в 200—300 *мл* жидкого $NH_3$ вносят 0,5 *г-атома* K, через 10—15 мин добавляют 0,5 моля 2-метилпиридина, размешивают 15 мин., постепенно приливают (1—1,5 часа) 0,5 моля *изо*-$C_3H_7Br$, р-р оставляют до повышения т-ры до ~20°, медленно вливают в воду, продукт извлекают эфиром, отгоняют р-ритель, остаток смешивают с $C_6H_6$, отгоняют азеотропную смесь воды и $C_6H_6$ и перегоняют **Ia**, выход 97%, т. кип. 181°, $n^{20}D$ 1,4831, $d_4^{20}$ 0,8973; пикрат, т. пл. 97°. Аналогично синтезируют (указаны исходный **I** или **II**, алкилбромид, продукт, выход в %, т. кип.

в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$, т. пл. в °С пикрата): **Ia**, $C_2H_5Br$, **Iг**, 84, 177/748, —, —, —; **Iб**, $C_2H_5Br$, **Iе**, 98, 196/755, 1,4860, 0,8988, 72—73; **Ia**, *изо*-$C_3H_7Br$, **Iж**, 95, 193/740, 1,4875, 0,9028, 121,5; γ-пиколин, $C_2H_5Br$, **IIб**, 80, 186/748, 1,4961, —, —; **IIa**, $C_2H_5Br$, **IIг**, 85, 199/747, —, —, —; γ-пиколин, *изо*-$C_3H_7Br$, **IIд**, 79, 199,6/750, 1,4896, 0,9109, 122; **IIб**, $C_2H_5Br$, **IIе**, 87, 150/134, 1,4912, 0,9113, 225,5; **IIa**, *изо*-$C_3H_7Br$, **IIж**, 98, 159/173, 1,4930, 0,9185, 153; **Iб**, *изо*-$C_3H_7Br$, **IIIa**, 54, 204/750, 1,4859, 0,8976, 92; **Iв**, $C_2H_5Br$, **IIIб**, 90, 188/750, 1,4924, 0,9132, 118; **Iг**, $C_2H_5Br$, **IIIв**, 90, 110/107, —, —, 114; **Iг**, *изо*-$C_3H_7Br$, **IIIг**, 80, 225,5/755, 1,4985, 0,9197, —; **IIб**, *изо*-$C_3H_7Br$, **IVa**, 76, 166/155, 1,4921, 0,9096, 115; **IIв**, $C_2H_5Br$, **IVб**, 95, 159/176, 1,4975, 0,9251, 113,5; **IIг**, $C_2H_5Br$, **IVв**, 70, 130/110, —, —, 88; **IIa**, *изо*-$C_3H_7Br$, **IVг**, 50, 245/760, 1,4924, 0,9138, —; **IIе**, $C_2H_5Br$, **IVд**, 50, 150/110, —, —, 101. Д. Витковский

6Ж204. **Получение N-окисей пиридиндикарбоновых к-т.** Heywood Donald L., Dunn Jesse T. Preparation of pyridinedicarboxylic acid N-oxides. «J. Organ. Chem.», 1959, 24, № 10, 1569—1570 (англ.).—В р-р 0,03 моля пиридиндикарбоновой-2,6 к-ты (I) в 45 *г* 6,6%-ного NaOH добавляют 10 *г* 45%-ной $CH_3CO_3H$ в $CH_3COOH$ с 20 *г* 10%-ной NaOH, нагревают 1 час при 60°, добавляют еще 5 *г* р-ра $CH_3CO_3H$, нагревают еще 1 час, охлаждают, подкисляют конц. HCl, получают N-окись I, выход 73%, т. пл. 155—157°. Аналогично из пиридиндикарбоновой-2,5 к-ты (II) получают N-окись II, выход 86%, т. пл. 241—244°. Строение N-окисей I и II доказано декарбоксилированием их до N-окисей пиколиновой и никотиновой к-т. Ф. Псальти

6Ж205. **Синтезы с тиоамидами малоновой кислоты. II. Тиопиридон из циантиоацетамида. III. (Синтезы в ряду адермина. I). Превращение циантиопиридонов в цианпиридины при окислении и восстановлении.** Synthesen mit den Thioamiden der Malonsäure. II. Schmidt Ulrich, Kubitzek Harry. Thiopyridone aus Cyan-thioacetamid. III. Schmidt Ulrich, Giesselmann Günter. (Synthesen in der Aderminreihe. I.). Umwandlungen der Cyan-thiopyridone in Cyanpyridine durch Oxydation und Reduktion. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 7, 1559—1565, 1590—1597 (нем.).—*II*. Взаимодействием циантиоацетамида (I) с β-дикарбонильными соединениями в присутствии каталитич. кол-ва третичного амина синтезированы производные 5-циан-6-тиопиридона (II). В р-р 200 *г* динитрила малоновой к-ты (III) и 100 *г* α-пиколина (или смеси пиколинов) в 1 *л* спирта пропускают слабый ток $H_2S$, через 1—2 дня отделяют кристаллич. осадок, к маточному р-ру добавляют 200 *г* III и снова пропускают $H_2S$. Повторяя указанную операцию несколько раз, из 1 *кг* III получают 1,4 *кг* I, т. пл. 119° (из сп.). Р-р 50 *г* 3-оксиминоацетилацетона в 250 *мл* $(CH_3CO)_2O$ гидрируют при ~20° и начальном давл. 100 *ат* над скелетным Ni и размешивают несколько часов пока давление не упадет до 75 *ат*, получают 3-ацетаминоацетилацетон, выход 40 *г*, т. пл. 103° (из бзл.). Р-р 1 моля ацетилацетона и 1 моля I в 1 *л* спирта нагревают до кипения, прибавляют 5 *мл* β-диэтиламиноэтанола (IV), кипятят 15 мин. и охлаждают несколько часов, получают II (R = R″ = $CH_3$, R′ = H) (**IIa**), выход ~100% (неочищ.), т. пл. 264° (разл.; из лед. $CH_3COOH$). Аналогично получают следующие II (указаны R, R′, R″, выход, т. пл. в °С): $C_6H_5$, H, $CH_3$, 4,2 *г* (из 2 *г* I и 3,2 *г* бензоилацетона), 223 (из лед. $CH_3COOH$); $CH_3$, H, COO-$C_2H_5$, 93%, 200 (разл.; из лед. $CH_3COOH$); $CH_3$, $CH_3COO$, $CH_3$ (**IIб**), 88%, 223—227 (из лед. $CH_3COOH$); $CH_3$, $CH_3$-CONH, $CH_3$, 60%, 290 (из лед. $CH_3COOH$ и диметилформамида). К кипящей смеси 10 *г* I, 13 *г* ацетоуксусного эфира и 15 *мл* *н*-гексанола прибавляют 3 *мл* пиридина и 2 *мл* IV, кипятят 10 мин., оставляют на ~12 час., растворяют в 2 н. NaOH, фильтруют и подкисляют, получают II (R = OH, R′ = H, R″ = $CH_3$) (**IIв**), выход 7 *г*, т. пл. 251°. В 200 *мл* смеси спирта, диоксана и воды (1 : 1 : 1) вносят 2,3 *г* Na, прибавляют 16 *г* **IIв** и 20 *г* *н*-гексилбромида, кипятят 6 час., прибавляют 0,5 *л* воды и оставляют на ~12 час., получают 2-окси-4-метил-5-циан-6-*н*-гексилмеркаптопиридин, выход 20 *г*, т. пл. 84—85° (из петр. эф.). К кипящему р-ру 100 *г* I в 0,4 *л* 10%-ной $CH_3COOH$ прибавляют 135 *г* диметилацеталя β-кетомасляного альдегида, нагревают 10 мин. и оставляют на ~12 час., получают II (R = $CH_3$, R′ = R″ = H), выход 150 *г* (неочищ.), т. пл. 235° (разл.; из лед. $CH_3COOH$). При обработке последнего диметилсульфатом в щел. р-ре получают 2-метил-5-циан-6-метилмеркаптопиридин, выход 80%, т. пл. 100—101° (из петр. эф.). Смесь 30 *г* **IIa** и 100 *мл* 48%-ной HBr кипятят 2 часа и оставляют на ~12 час., получают 2,4-диметил-6-тиопиридонкарбоновую-5 к-ту (V), выход 28 *г*, т. пл. 245° (разл.; из 50%-ной $CH_3$-COOH). Смесь 15 *г* V, 100 *мл* пиридина и 25 *г* тетрафосфордекасульфида кипятят 1 час, выливают в 0,5 *л* воды и оставляют на 1 час, получают 2′,4′-диметилпиридино-[5′,6′ : 2,3]-тритион, выход 1,5 *г*, т. пл. 141° (из лед. $CH_3COOH$ и бутилацетата). Скорость р-ции I с β-дикарбонильными соединениями в 20 раз превышает скорость аналогичной р-ции цианацетамида.

*III*. При окислении II разб. $HNO_3$ или йодом в р-ре $K_2CO_3$ образуются соответствующие дисульфиды, которые при р-ции с $H_2S$ снова превращаются в II. Окисление II действием $H_2O_2$ в сильно щел. условиях приводит к 5-цианпиридил-6-сульфиновым к-там (VI). Последние превращаются при нагревании в соответствующие 5-цианпиридины (VII), которые образуются также при восстановлении 5-циан-6-метилмеркаптопиридинов (VIII) действием чистого Zn в кислой среде. Разложение VI протекает значительно труднее, чем разложение α-пиколилсульфиновой к-ты (IX). Окисление II избытком $H_2O_2$ приводит к 5-цианпиридил-6-сульфоновым к-там, которые превращаются при нагревании с водой в 5-циан-6-пиридоны (приведен механизм образования последних) и при р-ции с гидразингидратом (X) — в соответствующие пиразолопиридины (через промежуточные 5-циан-6-гидразинопиридины). Последние образуются также при р-ции X с VIII. Смесь 26 *г* 3-бензолазоацетилацетона, 15,3 *г* I, 20 *г* прокаленного $K_2CO_3$ и 200 *мл* ацетона кипятят 4 часа и оставляют на 2 дня в рефрижераторе, получают K-соль II (R = R″ = $CH_3$, R′ = $C_6H_5N{=}N$) (**IIг**), выход 55 *г* (неочищ.). К кипящему р-ру 55 *г* **IIг** в 0,5 *л* спирта прибавляют 65 *г* $Na_2S_2O_4$ в 0,3 *л* воды и оставляют на 1 день в рефрижераторе, получают II (R = R″ = $CH_3$, R′ = $NH_2$), (**IIд**), выход 18 *г* (неочищ.), т. разл. ~300°. К р-ру **IIa** в избытке теплого водн. р-ра $K_2CO_3$ прибавляют вычисленное кол-во 10%-ного спирт. р-ра $J_2$, получают *бис*-(2,5-диметил-5-цианпиридил-6)-дисульфид (XI), выход ~100%, т. пл. 173° (из бутанола и бзл.). При насыщении р-ра XI в пиридине сероводородом получают **IIa**. К р-ру 0,5 моля **IIa** и 20 *г* NaOH в 0,2 *л* воды прибавляют при т-ре не > 20° 1 моль $H_2O_2$ и обрабатывают конц. р-ром $NH_4Cl$, получают $NH_4$-соль VI (R = R″ = $CH_3$, R′ = H) (**VIa**, **VIб** к-та). Аналогично из **IIд** получают VI (R = R″ = $CH_3$, R′ = $NH_2$) (**VIв**). Смесь 0,9 *г* Na-соли **VIб** и 2 *г* Cu-порошка нагревают до 250°, в дистилляте получают VII (R = R″ = $CH_3$, R′ = H) (**VIIa**), выход 350 *мг*, т. пл. 57—58° (из петр. эф.). 3 *г* **VIa** и 0,1 *л* смеси $(CH_3CO)_2O$-$CH_3$-COOH (1 : 1) нагревают несколько минут при 80—90° обрабатывают по охлаждении спиртом, упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, подщелачивают р-ром NaOH и извлекают эфиром, получают **VIIa**, выход 80%. В 50 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ вносят при 100° 40 *г* **IIa**

и выливают в воду, получают **VIII** (R = R″ = $CH_3$, R′ = H) (**VIIIa**), выход 41,5 *г*, т. пл. 167—170° (из сп.). К р-ру 28,8 *г* **VIIIa** в 0,3 *л* 50%-ной $CH_3COOH$ прибавляют 30 *г* чистого Zn (в виде чешуек), кипятят до образования прозрачного р-ра при разбавлении водой (в отдельной пробе), кипятят еще 30 мин., упаривают в вакууме, обрабатывают конц. р-ром NaOH и извлекают эфиром, получают **VIIa**, выход 18 *г*, т. кип. 110°/12 *мм*. К р-ру 2,33 *г* **VIв** в 20 *мл* гликоля прибавляют при 180° в атмосфере $N_2$ р-р 1,5 *г* бензойной к-ты в гликоле, охлаждают и обрабатывают р-ром 3 *г* пикриновой к-ты в 30 *мл* спирта, получают пикрат **VII** (R = R″ = $CH_3$, R′ = $NH_2$) (**VIIб** основание), выход 2,3—2,6 *г*, т. пл. 228—230° (разл.). Р-р **IIд** в щелочи обрабатывают $(CH_3)_2SO_4$, получают **VIII** (R = R″ = = $CH_3$, R′ = $NH_2$) (**VIIIб**), выход 95%, т. пл. 152° (из сп.). Р-р **VIIIб** в кипящей 3 н. HCl обрабатывают чистым Zn (конец р-ции определяют по слабой мути при разбавлении отдельной пробы водой и прибавлении $CH_3COONa$), сильно подщелачивают NaOH и охлаждают, получают **VIIб**, выход 60%, т. пл. 196—197° (из сп.). Р-р 1 моля **IIб** в избытке 2 н. NaOH оставляют на 5 час. при ~20°, размешивают несколько минут с 1,2 моля $(CH_3)_2SO_4$, подкисляют, фильтруют и осадок кристаллизуют из спирта. 0,1 моля полученного таким образом кристаллич. продукта (выход 80%) вносят в р-р $C_2H_5ONa$ (из 2,3 *г* Na и 0,2 *л* спирта), осторожно обрабатывают 0,1 моля $(CH_3)_2SO_4$, оставляют на ~24 часа и выливают в большой объем воды, получают **VIII** (R = = R″ = $CH_3$, R′ = $CH_3O$) (**VIIIв**), т. пл. 73° (из сп. и бзл.; возгонка при 100°/15 *мм*). Смесь 34 *г* **VIIIв**, 0,5 *л* конц. HCl и 0,4 *л* воды обрабатывают 100 *г* технич. Zn (до образования прозрачного р-ра при разбавлении водой); при вакуум-перегонке продукта р-ции получают 25 *г* **VII** (R = R″ = $CH_3$, R′ = $CH_3O$), т. кип. 88—90°/0,6 *мм*, т. пл. 43°, и 20 *г* 2,4-диметил-3-метокси-5-аминометил-6-метилмеркаптопиридина, т. кип. 90—110°/0,6 *мм*; 5-N-ацетилпроизводное, т. пл. 168°. К р-ру 80 *г* **IIa** и 20 *г* NaOH в 0,2 *л* воды прибавляют при охлаждении 170 *мл* 30%-ной $H_2O_2$, оставляют при охлаждении на 1 час, прибавляют при 0° 100 *мл* конц. HCl и оставляют на несколько часов, получают 2,4-диметил-5-цианпиридил-6-сульфоновую к-ту (**XII**), выход 60—65 *г*. Смесь 20 *г* **XII** и 0,2 *л* 2 н. HCl нагревают 10 час. на водяной бане, получают 2,4-диметил-5-цианпиридон-6, выход 12 *г*, т. пл. 282° (из лед. $CH_3COOH$). Смесь 21 *г* **XII** и 30 *мл* 80%-ного **X** нагревают до кипения, выдерживают 10 мин. при 120°, охлаждают несколько часов, фильтруют, осадок растворяют в HCl (к-те) и обрабатывают $CH_3COONa$, получают 3′-амино-2,4-диметилпиразоло-[4′,5′ : 5,6]-пиридин (**XIII**), выход 15 *г*, т. пл. 280° (из бутанола). Смесь 3 *г* **VIIIa** и 3 *г* 90%-ного **X** нагревают 48 час. при 140° и обрабатывают, как указано выше, получают **XIII**. К 100 *мл* 0,7 *М* р-ра $C_6H_5Li$ в эфире прибавляют 6,5 *г* α-пиколина (**XIV**) в 30 *мл* эфира, оставляют на 24 часа, насыщают при охлаждении током $SO_2$, прекращают охлаждение, пропускают $SO_2$ до обесцвечивания р-ра и фильтруют, получают Li-соль **IX** (**XV**). Смесь 1 *г* **XV** и 5 *мл* лед. $CH_3COOH$ кипятят 2 мин. и обрабатывают конц. р-ром NaOH, получают **XIV**. Сообщение I см. РЖХим, 1959, № 21, 74931. А. Травин

6Ж206. **Пиридил-4-кетимины.** Bourbon Pierre, Malbosc Robert, Puig Philippe. Sur les pyridyl-4 cétimines. «C. r. Acad. sci.», 1960, **250**, № 25, 4179—4181 (франц.).—К р-ру 1 моля 4-цианпиридина в эфире

$4\text{-}C_5H_4N\text{—}C(CH_2CH_3)\text{=}NC(\text{=}CHCH_3)\text{—}C_5H_4N\text{-}4$ **I**

прибавляют 2,5 моля реактива Гриньяра, кипятят 3 часа и магнийорганич. комплекс разрушают действием льда и $NH_4Cl$ или (в безводн. условиях) щавелевой к-ты. Описанным способом получают пиридил-4-фенилкетимин, т. кип. 126°/0,5 *мм*, 135°/2 *мм*, $n^{21}D$ 1,6098, и пиридил-4-бутилкетимин, т. кип. 127—128°/6 *мм*, $n^{21}D$ 1,5257. При аналогичном синтезе пиридил-4-этилкетимина, т. кип. 101°/3 *мм*, $n^{22}D$ 1,6060, наряду с последним из реакционной смеси выделен этилэтилидендипиридил-4-кетизокетимин (**I**), т. кип. 170°/2 *мм*, $n^{18,8}D$ 1,5980. А. Травин

6Ж207. **Изучение фаликаина. Сообщение X. Сульфооснования с анестезирующим действием.** Profft Elmar, Jumar Alfred. β-Sulfobasen mit anästhetischer Wirksamkeit. X. Mitteilung zur Kenntnis der Falicaine. «Chemiker-Ztg», 1960, **84**, № 13, 421—422 (нем.).—Синтезированы серусодержащие аналоги фаликаина $n\text{-}RC_6H_4SO_2CH_2CH_2NC_5H_{10} \cdot HCl$ (**Ia—ж**; всюду **а** R = H, **б** R = $CH_3O$, **в** R = $C_2H_5O$, **г** R = $C_3H_7O$, **д** R = $C_4H_9O$, **е** R = $C_5H_{11}O$, **ж** R = $C_6H_{13}O$) по схеме $n\text{-}RC_6H_4SH + ClCH_2CH_2OH \rightarrow n\text{-}RC_6H_4SCH_2CH_2OH$ (**IIa—ж**) $\xrightarrow{SOCl_2}$ $RC_6H_4SCH_2CH_2Cl$ (**IIIa—ж**) $\rightarrow C_6H_4SO_2CH_2CH_2Cl \rightarrow$ **Ia—ж**. Исследование на мышах показало, что токсичность **Ia—ж** (в особенности **Iг, е**) в 3—4 раза ниже токсичности фаликаина; анестезирующая активность **Iг, е** почти вдвое превышает таковую фаликаина. К р-ру 0,1 моля $n\text{-}RC_6H_4SH$ в 25 *мл* 4 н. NaOH приливают по каплям 8,05 *г* $ClCH_2CH_2OH$, по окончании экзотермич. р-ции нагревают 1,25 часа при 100°, продукт перегоняют или кристаллизуют из петр. эфира и получают с выходом 79—97% (указаны в-во и т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): **IIa**, 130—131/5; **б**, 40—40,5; **в**, 135/1; **г**, 41; **д**, 47; **е**, 37; **ж**, 37—39. К р-ру 75 ммолей **IIa—ж** в 20—25 *мл* $CHCl_3$ приливают по каплям 18 *г* $SOCl_2$, кипятят 45 мин., отгоняют $SOCl_2$ и перегоняют с выходом 70—86%: **IIIa**, 91—92/2; **б**, 138/2; **в**, 149—150/4; **г**, 150/3,5; **д**, 163/3; **е**, 169/5; **ж**, —. 0,05 моля **IIIa—ж** растворяют в $CH_3COOH$, добавляют 20 *мл* $H_2O_2$, нагревают 2 часа при 60°, выдерживают 1 день при ~20°, отгоняют в вакууме р-ритель, остаток смешивают с водой и нейтрализуют разб. NaOH; 0,03 моля продукта растворяют в 20—50 *мл* эфира, медленно приливают 0,065 моля пиперидина в эфире, кипятят 30—60 мин., р-р извлекают водой, сушат и осаждают сухим HCl с выходом 80—93% (указаны в-во и т. пл. в °С): **Ia**, 222—223; **б**, 209—210; **в**, 211—212; **г**, 206—207; **д**, 204—205; **е**, 203—204; **ж**, 194—196. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1959, № 11, 14818. М. Карапетян

6Ж208. **Синтез этилового эфира 2-карбэтокси-4-(5′-метилпиридил-2′)-валериановой кислоты.** Arata Yoshio, Asai Takesi. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, **79**, № 11, 1442—1445 (японск.; рез. англ.).—Проведен синтез этилового эфира 2-карбэтокси-4-(5′-метилпиридил-2′)-валериановой к-ты (**I**). Смесь 55 *г* 2,5-лутидина (**II**), 15,5 *г* параформальдегида и 15 *мл* воды нагревают при 125—130° в автоклаве, отгоняют с паром, остаток извлекают $CHCl_3$, разгонкой выделяют (даны время р-ции в час., продукт, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): 11, 2-(2′-оксиэтил)-5-метилпиридин (**III**), 7, 107—109/4; 22, **III**, 12, —; 33, **III**, 20, —; —, 2-(2′,2″-диоксиизопропил)-5-метилпиридин (**IV**), 3,1, 155—159/4. Эквимолярные кол-ва **II** и 35%-ного HCHO нагревают 35 час. при 140—150°, получают **III**, выход 15,5% [пикрат (ПК), т. пл. 126—127° (из сп.)], **IV**, выход 4,2%; пикролонат (ПКЛ), т. пл. 175—177° (из 50%-ного сп.). Смесь 25 *г* **III** и 17,5 *г* 35%-ного HCHO нагревают 37 час. при 150—160°, получают **IV**, выход 40%. 42 *г* **IV** и 5-кратное кол-во $(CH_3CO)_2O$ кипятят 3 часа, отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают водой, насыщают $K_2CO_3$, извлекают эфиром, получают 2-(1′-ацетоксиметилвинил)-5-метилпиридин (**V**), выход 37,5 *г*, т. кип. 115—116°/3 *мм* [ПК, т. пл. 113—117° и 245° (разл.; из 50%-ного сп.)] и 2-(2′,2″-диацетоксиизопропил)-5-метилпиридин, выход 4 *г*, т. кип. 170—200° (баня)/0,05 *мм*, т. пл. 46—47°; ПКЛ, т. пл. 126° (разл.; из сп.). Смесь натрмалонового эфира

(из 1,4 *г* Na, 17 *мл* абс. спирта, 24 *г* диэтилового эфира малоновой к-ты) и 12 *г* V в 40 *мл* абс. спирта кипятят 2 часа, выливают в смесь 55 *г* льда и 13,6 *мл* конц. HCl, промывают эфиром, водн. слой выщелачивают $K_2CO_3$, извлекают эфиром, при разгонке остатка получают 4,7 *г* 2-(1′-оксиметилвинил)-5-метилпиридина (**VI**), т. кип. 100—101°/3 *мм* [ПК, т. пл. 139—140° (из сп.); ацетат (из 7 *г* **VI**, $(CH_3CO)_2O$, кипячение 3 часа), выход 6,5 *г*, т. кип. 115—117°/3 *мм*], и 2-[1′-(2″,2″-дикарбэтоксиэтил)-винил]-5-метилпиридин, выход 13%, т. кип. 150—190° (баня)/0,05 *мм*; 1,5 *г* полученного продукта в 10 *мл* спирта гидрируют с Pd/C (из 5 *мл* 2%-ного $PdCl_2$ и 0,5 *г* угля), получают **I**, выход 20%, т. кип. 146° (баня)/0,05 *мм*; ПК, т. пл. 81—82° (из сп.); ПКЛ, т. пл. 136—137° (из сп.). 2,8 *г* этилового эфира 2-(5′-метилпиридил-2′)-пропионовой к-ты восстанавливают эфирным р-ром 2,1 *г* $LiAlH_4$ (30 мин., ~20°), разлагают водой, получают 2-(2′-оксиизопропил)-5-метилпиридин (**VII**), выход 2 *г*, т. кип. 110—112°/7 *мм*; ПКЛ, т. пл. 137° (разл.; из сп.). Смесь 1,5 *г* **VII**, 2 *г* $CHCl_3$ и 2,5 *г* $SOCl_2$ нагревают 3 часа при 70°, отгоняют в вакууме, остаток подщелачивают р-ром $K_2CO_3$, извлекают эфиром, получают 0,6 *г* 2-(2′-хлоризопропил)-5-метилпиридина (**VIII**), т. кип. 95—105°/3,5 *мм*; ПК, т. пл. 135—136° (из сп.). В смеси из 1,5 *г* малонового эфира и 3 *мл* толуола растворяют при нагревании 0,15 *г* Na, добавляют 0,6 *г* **VIII**, кипятят 15 час., промывают 10%-ной HCl, кислый р-р подщелачивают $K_2CO_3$, извлекают эфиром, выделяют **I**, выход 0,1 *г*, т. кип. 140—155° (баня)/0,05 *мм*, идентичен полученному выше продукту. Л. Яновская

6Ж209. **Многоядерные гетероциклические соединения. II. Структура и цветность некоторых производных 4-фенилдибензоиленпиридина.** Ванаг Г. Я., Станкевич Э. И., Грен Э. Я. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 5, 1620—1627.—Синтезированы производные (I) и сделано предположение об истинной структуре этих в-в и о зависимости окраски и хим. свойств от их строения. 2,62 *г* *м*-оксибензальиндандиона-1,3, 16,2 *г* $CH_3COONH_4$ и 80 *мл* лед. $CH_3COOH$ кипятят 20 мин., прибавляют 3—4 *мл* 30%-ной $H_2O_2$, получают **I** (R = R″ = H, R′ = OH), выход 44%, т. пл. 390° (разл.; из диоксана). Аналогично из *о*-метоксибензальиндандиона получают **I** (R = $OCH_3$, R′ = R″ = H), выход 49,5%, т. пл. 310—315° (из *п*-ксилола). 2,75 *г* *о*-окси-*м*-метоксибензальиндандиона-1,3, 15,1 *г* $CH_3COONH_4$ и 100 *мл* лед. $CH_3COOH$ кипятят 30 мин., получают **I** (R = OH, R′ = $OCH_3$, R″ = H), выход 50%, т. пл. 340° (из диоксана). Аналогично (кипятят 1,5 часа) получают **I** [R = R′ = H, R″ = $(CH_3)_2N$], выход 27%, т. пл. 360° (из нитробензола); хлоргидрат (получают упариванием 0,5 *г* **I** с 200 *мл* конц. HCl), выход 84%. При кипячении 30 мин. смеси 3,21 *г* *п*-диметиламино-*м*-нитробензальиндандиона, 15,4 *г* $CH_3COONH_4$ и 120 *мл* лед. $CH_3COOH$ с последующей добавкой $H_2O_2$ получают **I** [R = H, R′ = $NO_2$, R″ = $(CH_3)_2N$], выход 27%, т. пл. ~400° (из диоксана). Приведены спектры поглощения **I** в УФ- и видимой области в разных р-рителях и средах. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 3, 9263.

И. Котляревский

6Ж210. **Синтез ацетиленовых спиртов в ряду пиридина. Сообщение 1. Этинилирование пиридиновых кетонов в жидком аммиаке.** Gautier J. A., Miocque M., Lafontaine Cl. Synthèse de carbinols acétyléniques en série pyridique. (1-e mém) L'éthynylation des cétones pyridiques dans l'ammoniac liquide, Bull. Soc. chim. France, 1960, № 6, 1117—1121 (франц.).—Изучено этинилирование ацетиленом, фенилацетиленом (I) и 3-N-пиперидинопропином-1 (II) пиридиновых кетонов трех типов: $C_5H_4NCOR$ (**III**), 2- или 4-$C_5H_4N(CH_2)_4COCH_3$ (**IV**) и $C_5H_4NCH_2COR$ (**V**). В жидком $NH_3$ **III** и **IV** переходят нормальным образом в ацетиленовые спирты (АС), **V** не реагируют, вероятно, вследствие значительной енолизации. Исходные кетоны получены р-цией Фриделя — Крафтса с хлорангидридами пиридинкарбоновых к-т и р-цией пиридиллития и пиколиллития с эфирами и нитрилами или гидратацией 6-(2/4-пиридил)-гексинов-1. Синтез **II** осуществлен по схеме: $BrCH_2CHBrCH_2Br \rightarrow CH_2{=}CBrCH_2Br \rightarrow CH_2{=}CBr{-}CH_2\overline{N(CH_2)_4CH_2}$ (**VI**) → **II**. Не удалось осуществить р-ции Манниха между полученными спиртами и пиперидином. Попытки получить [2(или 4-)пиридилметил]-фенилацетиленилкарбинолы взаимодействием пиколиллития с $C_6H_5COC{\equiv}CH$ также не увенчались успехом. Через р-р $NaNH_2$ или $LiNH_2$ [из 0,11 моля Na или Li и ~0,10 *г* $Fe(NO_3)_3$ в 100 *мл* жидкого $NH_3$] пропускают 30—45 мин. сухой $C_2H_2$, вводят 0,1 моля кетона в безводн. эфире, через 2 часа отгоняют $NH_3$, разлагают 150 *мл* водн. эфира и из эфирного р-ра получают АС перегонкой или кристаллизацией. Приведены исходный кетон, полученное в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*: 2-пропионилпиридин, 3-(2-пиридил)-пентин-1-ол-3, 68—70, 113—125/12 (из уайт-спирита); 2-бензоилпиридин (**VII**), 3-(пиридил-2)-3-фенилпропин-1-ол-3, 78, — (из уайт-спирита); 3-бензоилпиридин (**VIII**), 3-пиридил-3)-3-фенилпропин-1-ол-3, 70, — (из толуола-ацетона); 4-бензоилпиридин (**IX**), (пиридил-4)-3-фенилпропин-1-ол-3, 70, — (из абс. сп.); 6-(пиридил-2)-гексанон-2 (**X**), 7-(пиридил-2)-3-метилгептин-1-ол-3, 61, 145—147/0,6; 6-(пиридил-4)-гексанон-2 (**XI**), 7-(пиридил-4)-3-метилгептин-1-ол-3, 71, — (из уайт-спирита). АС получены еще двумя методами. Метод А: К р-ру 0,11 моля $NaNH_2$ в жидком $NH_3$ добавляют 0,10 моля **I** в эфире, через 60—90 мин. вводят 0,10 моля кетона в равном объеме эфира и через 90 мин. выделяют АС. Метод Б. Синтез ведут аналогично, используя 0,10 моля $C_6H_5CHBrCH_2Br$ в 75 *мл* эфира, но с 0,33 моля $NaNH_2$. Приведены исходный кетон, АС, метод получения, выход в %, т. кип. в °С/*мм*: **VII**, 3-(пиридил-2)-1,3-дифенилпропин-1-ол-3, Б, 44, — [из $(н\text{-}C_4H_9)_2O$]; **VIII**, 3-(пиридил-3)-1,3-дифенилпропин-1-ол-3, Б, 50, — (из $н\text{-}C_4H_9OH$); **IX**, 3-(пиридил-4)-1,3-дифенилпропин-1-ол-3, Б, 51, — (из $н\text{-}C_4H_9OH$); **X**, 7-(пиридил-2)-3-метил-1-фенилгептин-1-ол-3, А, 55, 200—208/0,6; **XI**, 7-(пиридил-4)-3-метил-1-фенилгептин-1-ол-3, А, 59, 208—218/0,6. К 0,22 моля $NaNH_2$ добавляют 0,10 моля эфирного р-ра **VI**, а через 90 мин. 0,10 моля кетона в эфире и обычным способом выделяют АС. По этому методу синтезированы следующие соединения (приведены исходный кетон, АС, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): **VII**, 1-(пиридил-2)-1-фенил-4-(N-пиперидил)-бутин-2-ол-1, 60, — [из $(н\text{-}C_4H_9)_2O$]; **VIII**, 1-(пиридил-3)-1-фенил-4-(N-пиперидил)-бутин-2-ол-1, 77, — [из $(н\text{-}C_4H_9)_2O$]; **IX**, 1-(пиперидил-4)-1-фенил-4-(N-пиперидил)-бутин-2-ол-1, 80, — [из $(н\text{-}C_4H_9)_2O$]; **X**, 8-(пиридил-2)-4-метил-1-(N-пиперидил)-октин-2-ол-4, 46, 203—207/6,7; **XI**, 8-(пиридил-4)-4-метил-1-(N-пиперидил)-октин-2-ол-4, 43, —. С. Суминов

6Ж211. **Синтез производных хинолизина. VI. Синтез 3-аминохинолизинов. (1). Синтез** DL-**3-амино-,** DL-**3-*эпи*-амино- и** DL-**3-*эпи*-диметиламинохинолизидинов. VII. Синтез 3-аминохинолизинов. 2. Синтез** DL-**3-амино-,** DL-**3-*эпи*-амино-,** DL-**3-диметиламино- и** DL-**3-*эпи*-диметиламино-9,10-метилендиокси-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизинов. VIII. Синтез 3,3′-спиробихинолизидина.** VI. Noike Yoshiya. VII. Noike Yoshiya. VIII. Ohki Sadao, Noike Yoshiya, Ohishi Tokuro, Nara Kiyoshi, Kato Toshio. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Phar-

mac. Soc. Japan», 1959, 79, № 12, 1514—1518, 1519—1522, 1522—1525 (японск.; рез. англ.).—*VI*. Получен ряд производных 3-аминохинолизидинов. На основе прежней работы (см. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1944, 64, 20) получают гидразид хинолизидинкарбоновой-3 к-ты (I) и гидразид *эпи*-хинолизидинкарбоновой-3 к-ты (II); перегруппировка Курциуса I и II привела к DL-3-аминохинолизидину (III) и DL-3-*эпи*-аминохинолизидину (IV), причем для I р-ция проходит через азид и карбамат, а в случае II карбамат не выделен. 5 *г* 3-*A*-карбэтоксихинолизидина (*A* здесь и далее аксиальный) (см. сообщение V, РЖХим, 1960, № 23, 92504) и 1,5 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают 5 час. при 130—135°, добавляют $C_6H_6$, упаривают в вакууме, растворяют в $C_6H_6$, фильтруют через $Al_2O_3$, получают I, выход 94%; пикрат (ПК), т. пл. 208° (разл.; из $CH_3COOH$); аналогично из 3-*Э*-карбэтоксихинолизидина (*Э* здесь и далее экваториальный, см. ссылку выше) получают II, выход 92%, т. пл. 174° (из бзл.). 1 *г* I и 0,8 *г* пиперональя кипятят 1 час в $C_6H_6$, упаривают, получают 1,4 *г* $N^2$-пиперонилиден-3-хинолизидинкарбогидразида, т. пл. 168° (из бзл.-петр. эф.); при гидролизе 5%-ной HCl при ~20° вновь дает I; аналогично из 1 *г* II получают 1,5 *г* $N^2$-пиперонилиден-3-*эпи*-хинолизидинкарбогидразида, т. пл. 168° (из бзл.). К р-ру 1 *г* I в 3 *мл* конц. HCl при охлаждении добавляют водн. р-р 1 *г* $NaNO_2$, перемешивают 30 мин. растворяют в $C_6H_6$, подщелачивают $Na_2CO_3$, извлекают 3 раза $C_6H_6$, к остатку после удаления $C_6H_6$ добавляют 1 *г* бензилового спирта (V), кипятят 6 час., получают бензилкарбамат (масло); ПК, т. пл. 154°; к последнему добавляют 10 *мл* смеси 20%-ной HCl с $CH_3COOH$ (1 : 1), нагревают 3 часа при 120—130°, отгоняют с паром, упаривают в вакууме, нейтрализуют содой, извлекают $C_6H_6$, разгонкой выделяют III, выход 30%, т. кип. 82—84°/0,1 *мм*; ПК, т. пл. 247° (разл.; из $CH_3COOH$); аналогично из II (кипячение с V 2 часа, со смесью HCl и $CH_3COOH$ 2 часа) получают IV, выход 47%, т. кип. 82—83°/0,1 *мм*; ПК, т. пл. 275° (разл.; из $CH_3COOH$). Аналогично вышеописанному из I получают азид, кипятят его 6 час. с анилином и получают 1-фенил-3-(3′-хинолизидинил)-мочевину, выход 58,4%, т. пл. 204° (из ацетона); аналогично из II получают 1-фенил-3-(3′-*эпи*-хинолизидинил)-мочевину, выход 65%, т. пл. 208—209° (из ацетона). Смесь 0,1 *г* IV, 0,1 *мл* 90%-ной HCOOH и 0,1 *мл* 35%-ного формалина нагревают 6 час. при 100—110°, обрабатывают 10%-ной HCl, упаривают в вакууме, подщелачивают содой, извлекают $C_6H_6$, выделяют 0,1 *г* 3-*эпи*-диметиламинохинолизидина, т. кип. 62—63°/0,1 *мм*; ПК, т. пл. 228° (разл.; из $CH_3COOH$). К $C_2H_5ONa$ (из 0,2 *г* Na) в $C_6H_6$ и 5 *г* этилового эфира 2-ацетамидо-2-циануксусной к-ты при кипячении добавляют по каплям 3,1 *г* 2-винилпиридина, кипятят 7 час., упаривают, добавляют насыщ. р-р $NaHSO_3$, встряхивают 2 часа, получают этиловый эфир 2-ацетамидо-2-циано-4-(пиридил-2′)-масляной к-ты (VI), выход 62%, т. пл. 121° (из $CH_3OH$). 4,1 *г* VI нагревают (120—130°, 7 час.) с 4,5 *мл* конц. HCl, упаривают в вакууме, этерифицируют абс. спиртом обычным путем, упаривают в вакууме, подщелачивают, извлекают $C_6H_6$, разгонкой выделяют этиловый эфир 2-амино-4-(пиридил-2′)-масляной к-ты (VII), выход 68%, т. кип. 138—140°/4 *мм*; пикролонат, т. пл. 222° (разл.); ПК, т. пл. 186°; ацетильное производное (VIII), выход 2,3 *г* (из 2 *г* VII), т. пл. 85°; бензоильное производное (IX) (пиридин, $C_6H_5COCl$), выход 5,9 *г* (из 5,3 *г* VII), т. пл. 91° (из разб. сп.). 1,5 *г* VIII в 8 *мл* спирта с 3 *мл* конц. HCl гидрируют с 50 *мг* $PtO_2$ при 5 *ат*. упаривают в вакууме, нагревают 3 часа при 110—120° с 20%-ной HCl, выпаривают остаток в вакууме, остаток этерифицируют спиртом и HCl, упаривают в вакууме, нейтрализуют содой, извлекают $C_6H_6$, выделяют 3-аминохинолизидинон-4, т. кип. 130—132°/4 *мм*; ПК, т. пл. 220° (из $CH_3COOH$). 1,8 *г* VII восстанавливают (кипячение 3 часа) с эфирным р-ром 0,54 *г* $LiAlH_4$, подкисляют 10%-ной $H_2SO_4$, водн. слой подщелачивают содой, извлекают $CHCl_3$, получают 2-амино-4-(пиридил-2′)-бутанол-1; ПК, т. пл. 158° (из $CH_3COOH$). 3,8 *г* IX восстанавливают в 30 *мл* тетрагидрофурана эфирным р-ром 1,8 *г* $LiAlH_4$ (кипячение 10 час.), разлагают водой, перемешивают 2 часа при нагревании, фильтруют, добавляют $K_2CO_3$, извлекают эфиром, получают 2-бензиламино-4-(пиридил-2′)-бутанол-1 (X), выход 64,5%, т. кип. 191—194°/0,1 *мм*; ПК, т. пл. 208° (из $CH_3COOH$); фенилуретан, т. пл. 83°. Смесь 1,5 *г* X, 15 *мл* $CHCl_3$ и 1 *г* $SOCl_2$ нагревают 3 часа при 50—60°, упаривают в вакууме, обрабатывают ледяной водой, промывают эфиром, водн. слой подщелачивают содой, извлекают $C_6H_6$, получают хлорид, его кипятят 25 час. с $C_6H_6$, р-ритель отгоняют, получают 3-бензиламино-1,2,3,4-тетрагидрохинолизинийхлорид; хлораурат, т. пл. 202° (разл.); хлорид растворяют в воде, обрабатывают KJ, извлекают йодид $CHCl_3$, остаток после удаления р-рителя нагревают 1,5 часа со спиртом и избытком AgCl, к фильтрату добавляют спирт. HCl, гидрируют с Pt-катализатором, фильтруют, упаривают, подщелачивают содой, извлекают $C_6H_6$, получают 3-бензиламинохинолизидин (XI), выход 36%, т. кип. 135—137°/0,05 *мм*; ПК, т. пл. 218° (из $CH_3COOH$). 0,12 *г* IV бензоилируют ($C_6H_5COCl$, пиридин), получают бензоильное производное, выход 89%, т. пл. 202—204°, которое восстанавливают $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (кипячение 20 час.), разлагают водой, выделяют XI.

*VII*. Изучена перегруппировка Курциуса 9,10-метилендиокси-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизин-3-карбогидразида (XII) и 9,10-метилендиокси-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизин-3-*эпи*-карбогидразида (XIII) в 3-амино-9,10-метилендиокси-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизин (XIV) и 3-*эпи*-амино-9,10-метилендиокси-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизин (XV) по методу Сугасава и Томисава (см. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1952, 72, 804). Как и в случае диастереоизомерной пары I—II (см. сообщение VI) наблюдается разница в течении р-ции в зависимости от конфигурации при $C_3$. Смесь 5,6 *г* 1-(3′,4′-метилендиоксифенэтил)-6-оксонипекотовой к-ты, 16,7 *мл* $POCl_3$ и 11,2 *мл* толуола нагревают 40 мин. при 110—120°, упаривают в вакууме, добавляют 30 *мл* спирта, кипятят 1 час, упаривают в вакууме, добавляют 40 *мл* воды и KJ, получают 3-карбэтокси-9,10-метилендиокси-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизинийиодид, выход 86%, т. пл. 200—203° (из сп.); 3,3 *г* йодида нагревают со спиртом и AgCl, получают хлорид, его гидрируют с Pt-катализатором, фильтруют, упаривают, подщелачивают содой, извлекают $C_6H_6$, выпаривают, добавляют немного спирта, получают 0,75 *г* 3-*A*-карбэтокси-9,10-метилендиокси-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизина (XVI), т. пл. 101—102° (из петр. эф.); пикролонат, т. пл. 236—238° (разл.); ПК, т. пл. 165—167°; из маточного спирт. р-ра хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют 50 *мг* XVI (вымывание петр. эфиром) и 0,66 *г* 3-*Э*-карбэтокси-9,10-метилендиокси-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизина (XVII), т. пл. 81—84° (вымыт петр. эф. с эф.); пикролонат, т. пл. 232—234° (разл.). Строение XVI и XVII подтверждается дальнейшими превращениями. Восстановление XVI $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (~20°, 12 час.) дает 9,10-метилендиокси-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизин-3-метанол, выход 90%, т. пл. 136—138° (из сп.); пикролонат, т. пл. 226—228° (разл.; из ацетона); ПК, т. пл. 190° (из сп.); аналогично из XVII получают 9,10-метилендиокси-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизин-3-*эпи*-метанол, выход 81%, т. пл. 91—94° (из водн. сп.); пикролонат, т. пл. 212—214° (разл.; из ацетона). Из XVI и XVII обычным путем получают XII, выход 95%, т. пл. 191—193° (из сп.), и соответственно XIII, выход 97%, т. пл. 231—233° (из сп.). Из XII аналогично III через

бензилкарбамат получают **XIV**, выход 47%; ПК, т. пл. 226—227° (разл.; из $CH_3COOH$); из **XIII** в этих же условиях также через карбамат [выход 75%, т. пл. 167—168° (из сп.)] получают **XV**, выход 92%; дихлоргидрат, т. пл. 252—253° (разл.; из сп.). При нагревании (100—110°, 1 час) **XIV** с HCOOH и формалином аналогично **IV** получают 3-диметиламино-9,10-метилендиокси-1,2,3,4,6,7-гексагидро- 11bH -бенз-[a]- хинолизин, выход 72%; ПК, т. пл. 249—251° (разл.; из $CH_3COOH$); так же из **XV** получают 3-*эпи*-диметиламино-9,10-метилендиокси -1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH -бенз-[a]-хинолизин; дихлоргидрат, т. пл. 258—261° (разл.; из сп.).

*VIII.* Осуществлен синтез 3,3′-спирохинолизидина (**XVIII**). **XVIII** обнаружил 1/5 активности спартеинсульфата в качестве препарата, сокращающего матку. Смесь 21,6 *г* диэтилового эфира 2-(пиридил-2′)-этилмалоновой к-ты, 9,8 *г* 2-винилпиридина, 0,51 *г* Na и небольшого кол-ва гидрохинона нагревают 8 час. при 130—132°, обрабатывают водой, извлекают эфиром, разгонкой выделяют две фракции: А, выход 8,1, т. кип. 170—171°/4 *мм*, и Б, выход 10,4 *г*, т. кип. 199°/0,07 *мм*, хроматографирование фракции Б на 70 *г* $Al_2O_3$ (вымывание $C_6H_6$) дает 5,8 *г* диэтилового эфира *бис*-[2-(пиридил-2′)-этил]-малоновой к-ты (**XIX**) (дипикрат, т. пл. 150—152°) и продукт (вымывание спиртом) с т. кип. 190°/0,02 *мм*; ди-ПК, т. пл. 199—204° (из $CH_3COOH$). Из фракции А получают два ПК: с т. пл. 85° (легко растворим в спирте, идентичен ПК исходного) и с т. пл. 223—224° (из $CH_3COOH$), трудно растворим в спирте, из которого разложением 10%-ной HCl выделено основание, т. кип. 135—137°/0,1 *мм*. Смесь 0,15 *г* **XIX** нагревают 3 часа, при 120—130° с 5 *мл* 20%-ной HCl, выпаривают в вакууме досуха, добавляют спирт, вновь выпаривают, нагревают с насыщ. спирт. р-ром HCl 2 часа при ~100°, отгоняют спирт, нейтрализуют $K_2CO_3$, извлекают эфиром, получают этиловый эфир 1,5-ди-(пиридил-2′)-пентанкарбоновой-3 к-ты; ди-ПК, т. пл. 171—172° (из сп.). 0,96 *г* **XIX** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфирном р-ре (кипячение 1,5 часа), получают 0,8 *г* 2,2-*бис*-[2′-(пиридил-2″)-этил]-пропандиола-1,3, т. пл. 113,5° (из бзл.). 3,7 *г* **XIX** гидрируют (94—150 *ат*, 200°) в 15 *мл* абс. спирта с 1 *г* скелетного Ni, фильтруют, упаривают, обрабатывают гексаном, получают 0,26 *г* 3,3′-спирохинолизидиндиона-4,4′ (**XX**), т. пл. 174°; из маточного р-ра выделяют в-во (масло), хроматографированием которого на $Al_2O_3$ выделяют 1,35 *г* в-ва (масло, вымывание $C_6H_6$), разгонка которого дает немного продукта, т. кип. 170—180° (баня)/0,15—0,4 *мм*, и 0,69 *г* продукта, т. кип. 190—199°/0,15 *мм*, из него обработкой *н*-гексаном выделяют 0,23 *г* **XX**, т. пл. 174°, и 0,4 *г* в-ва (масло), дает ПК, т. пл. 215—230° (разл.; из $CH_3COOH$), идентичный ПК в-ва (**XXI**); дополнительно 0,64 *г* изомера **XX** с т. пл. 174° выделяют вымыванием бензолом-ацетоном (3 : 1); вымывание $C_6H_6$-ацетоном, 1 : 1, дает 0,27 *г* **XX** с т. пл. 150—152°, оба изомера **XX** дают одинаковый ИК-спектр. Восстановление **XX** с т. пл. 174° посредством $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (кипячение 16 час.) дает **XVIII**, выход 78%, т. пл. 70—84° (неочищ.); ди-ПК, т. пл. 246° (раз.; из $CH_3COOH$); йодметилат, т. пл. > 330° (разл.; из $CH_3OH$); хлоргидрат, т. пл. > 340° (возг.; из сп.).

XXI

Л. Яновская

**6Ж212. Некоторые реакции 3-окси-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов.** Ворожцов Н. Н., мл., Куткевичус С. И. В сб. «Химия, технол. и применение производн. пиридина и хинолина». Рига, АН ЛатвССР, 1960, 229—235.—Обзор. Библ. 9 назв.

**6Ж213. Изучение оксихинолинового метода синтеза хинолиновых оснований.** Михайлов Г. И. В сб. «Химия, технол. и применение производн. пиридина и хинолина». Рига, АН ЛатвССР, 1960, 145—150.—Обзор. Библ. 32 назв.

**6Ж214. Синтез и реакции α-нитрометилхинолинов.** Залукаев Л. П., Ванаг Э. В. В сб. «Химия, технол. и применение производн. пиридина и хинолина». Рига, АН ЛатвССР, 1960, 223—228.—Обзор. Библ. 9 назв.

**6Ж215. Использование насыщенных азотсодержащих гетероциклов для синтеза ганглиоблокирующих и курареподобных веществ.** Вассерман Х. М., Гиллер С. А. В сб. «Химия, технол. и применение производн. пиридина и хинолина». Рига, АН ЛатвССР, 1960, 207—221.—Обзор. Библ. 15 назв.

**6Ж216. Получение хинальдинов из натрийациланилидов и синтез N-арилхинальдиниевых солей.** Минкин В. И. В сб. «Химия, технол. и применение производн. пиридина и хинолина». Рига, АН ЛатвССР, 1960, 139—144.—Разработан общий метод получения производных хинальдина (**I**): в р-р небольшого избытка Na в спирте, *изо*-$C_4H_9OH$ или *изо*-$C_5H_{11}OH$ вносят форм- или ацетанилиды, нагревают и добавляют паральдегид, через некоторое время добавляют HCl(к-ту) или $H_2SO_4$, кипятят и выделяют обычным способом (приведены исходный продукт, полученный **I**, выход в %, т. пл. в °C пикрата и йодметилата): форманилид, **I**, 15, 191—192, 195; *п*-формтолуидид, 6-метил-**I**, 48, 187, 242; *м*-формксилидид, 6,8-диметил-**I**, 49, 185, —; *п*-формanизидид, 6-метокси-**I**, 35, 217, 236—238; *о*-ацетанизидид, 8-метокси-**I**, 28, —, соль с $HgCl_2$, 243; *п*-формфенетидид, 6-этокси-**I**, 48, 193, 157; β-ацетнафталид, 5,6-бензо-**I**, 45, 228, —; *п*-формтолуидид, 2-этил-3,6-диметилхинолин, 10, 178, —; дифениламин, перхлорат N-фенилхинальдиния, 11, 158, —. Разработан также метод получения солей N-фенилхинальдиния: диариламин (**II**) растворяют в нитробензоле, добавляют избыток ацетальдегида в виде его ацеталя или паральдегида, кипятят 5—8 час., подкисляют, оставляют на холоду на 12 час., отгоняют с паром [приведены **II**, перхлорат N-фенилхинальдиния (**III** хинальдиний), выход в %, т. пл. в °C]: дифениламин (**IV**), N-фенил-**III**, 22, 162—163; *п,п*-дитолиламин, N-толил-6-метил-**III**, 40, 192—193; фенил-*п*-толиламин, N-фенил-6-метил-**III**, 28, 154—155; фенил-β-нафтиламин, N-фенил-5,6-бензо-**III**, 40, 160; *п,п*-дианизиламин, N-*п*-анизил-6-метокси-**III**, 25, 135; **IV**, N-фенил-2-этил-3-метил-**III**, 35, 194; **IV**, N-фенил-2-пропил-3-этил-**III**, 18, 185.

Е. Тарасевич

**6Ж217. Взаимодействие N-арилхинальдиниевых четвертичных солей с диазосоединениями.** Пилюгин Г. Т. В сб. «Химия, технол. и применение производн. пиридина и хинолина». Рига, АН ЛатвССР, 1960, 237—242.—Конденсация четвертичных солей N-арилхинальдиния с диазосоединениями приводит к бисазокрасителям нового типа. При сочетании перхлората N-фенилхинальдиния (**I**) с хлористым фенилдиазонием (**II**) и хлористым *п*-нитрофенилдиазонием (**III**) получены соответственно: перхлорат 2-метил-*бис*-(фенилдиазо)-N-фенилхинолиния (**IV**) и 2-метилен-*бис*-(*п*-нитрофенилдиазо)-N-фенилхинолиния (**V**). К р-ру 5 *г* **I** в 50 *мл* хинолина при 0° прибавляют р-р **II** (из 3 *мл* анилина, соответствующего кол-ва HCl-к-ты и конц. р-ра 2,6 *г* $NaNO_2$), через 10 час. добавляют эфир, получают **IV**, выход 84,3%, т. пл. 234° (разл.). К охлажд. р-ру 5 *г* **I** в 70 *мл* лед. $CH_3COOH$ прибавляют р-р **III** (из 4,3 *г* *п*-нитроанилина, соответствующего кол-ва HCl-к-ты и 1,8 *г* насыщ. р-ра $NaNO_2$), нейтрализуют содой, получают **V**, выход 92,6%, т. пл. 209—210° (из сп.-воды).

И. Лебедева

**6Ж218. 1-(N-бензиламино)-1-алкил(или арил)-2,2-диэтоксиэтаны. Их применение в синтезе 3-алкил(или арил)-4-этокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов.** Vinot Nicole. Sur les N-benzylamino-1 alcoyl (ou aryl)-1 diéthoxy-2,2 éthanes. Leuer utilisation à la synthèse des alcoyl (ou aryl)-3 éthoxy-4 tétrahydro-1,2,3,4-isoquinoléi-

nes. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 4, 617—620 (франц.).—Конденсацией эквимолярных кол-в моноацеталя глиоксаля с первичными бензиламинами (I) и последующим действием RMgX на образовавшиеся $RC_6H_4CHR'N=CHCN(OC_2H_5)_2$ (II) получают $RC_6H_4CHR'NHCHR''CH(OC_2H_5)_2$ (III), циклизующиеся под действием $BF_3$ в 3-алкил(или арил)-4-этокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины (IV). Последние действием 5%-ного Pd/C образуют изохинолины (V). Смесь 45 *г* ω-бром-*п*-ксилола, 45 *г* фталимида K и 45 *мл* $HCON(CH_3)_2$ нагревают 1 час при 150—160°, охлаждают до 50°, выливают в воду, получают 4-метилбензилфталимид (VI), выход 80%, т. пл. 116—117° (из сп.). 45 *г* VI и р-р 9,1 *мл* 98%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 150 *мл* абс. спирта кипятят 45 мин., охлаждают, добавляют 17 *мл* конц. HCl, нагревают 15 мин. до кипения, фильтруют, упаривают, остаток нейтрализуют 15%-ным NaOH, экстрагируют эфиром, перегоняют в атмосфере $N_2$, получают 4-метил-I (VII), выход 60%, т. кип. 99—100°/23 *мм*. II получают по ранее описанному методу (Schlittler E., Müller J., Helv. Chem. acta, 1948, 31, 914). Приведены R,R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD* (т-ра в °С), $d_4$ (т-ра в °С)]: H, H, 50, 166—168/25, — , —; $CH_3$, H, 65, 162—163/12, 1,499 (18), 0,990 (18); H, $C_6H_5$, 84, 170—173/1,5, 1,550 (23), 1,042 (23). По описанному методу (см. РЖХим, 1956, № 12, 35859) получают III [приведены R, R′ R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD* (т-ра в °С), $d_4$ (т-ра в °С)]: H, H, $CH_3$, 75, 94—96/0,4, 1,492 (19), 0,982 (19) (получают также из 2 молей I и 1 моля бромацеталя при 150° и нагреванием 3 часа, выход 50%); H, H, $C_2H_5$, 72, 109—110/0,75, 1,489 (20), 0,978 (20); H, H, $C_6H_5$, 62, 138—140/0,4, 1,529 (20), —; 4-$CH_3$, H, $CH_3$, 75, 112—114/0,5, 1,429 (19), 0,951 (19); 4-$CH_3$, H, $C_2H_5$, 64, 108—110/0,4, 1,489 (19), 0,945 (19); 4-$CH_3$, H, $C_6H_5$, 56, 164—166/0,7, 1,529 (18), 1,018 (18); H, $C_6H_5$, $CH_3$, 60, 138—140/0,5, 1,536 (26), 1,037 (26); H, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 57, 140—145/0,15, 1,530 (18), 1,015 (18); H, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 14, 188—193/1, 1,568 (21), —. IV получают (см. РЖХим, 1958, № 1, 1311) [приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD* (т-ра в °С), $d_4$ (т-ра в °С), т. пл. в °С оксалата и *п*-нитробензоильного производного]: $CH_3$, 50, 123—125/12, 1,533 (19), 1,021 (19), 158—160 (из абс. сп.) ,127—128 (из сп.); $C_2H_5$, 63, 152—155/18, 1,530 (22), 1,027 (22), 146—148 (разл.; из сп.), 150—152 (из разб. сп.), $C_6H_5$, 68, 210—212/25, 1,589 (20), —, —, —; 3,6-$(CH_3)_2$, 32, 152—155/12, 1,527 (19), —, 112—113 (из ацетона), 170—172 (из сп.); 3-$C_2H_5$-6-$CH_3$, 34, 151—153/12, 1,540 (19), —, 90—92 (из ацетона), —; 3-$C_6H_5$-6-$CH_3$, 45, 150—153/0,1, 1,577 (18), —, 122—124 (из ацетона), —; 1-$C_6H_5$-3-$CH_3$, 48, 195—200/15, 1,572 (21), —, 230—232 (из сп.), —; 1-$C_6H_5$-3-$C_2H_5$, 35, 140—145/0,1, 1,571 (19), —, 232—234 (разл.; из абс. сп.), 176—177 (из разб. сп.). VII кипятят 2 часа в тетралине, получают (приведено в-во, выход в %, т. пл. в °С): 3-метил-V, 51 [пикрат (ПК)], 197—198 (разл.; из сп.); 3-этил-V, 88 (ПК), 170—172 (разл.; из сп.); 3-фенил-V, 30, 102—104; 3,6-$(CH_3)_2$-V, 32 (ПК), 193—195 (разл.; из сп.); 3-$C_2H_5$-6-$CH_3$-V, 55 (ПК), 194—196 (из сп.); 3-$C_6H_5$-6-$CH_3$-V, 70 (ПК), 216—217 (разл.; из сп.); 1-$C_6H_5$-3-$C_2H_5$-V, 60 (ПК), 158—160 (из сп.); 1-$C_6H_5$-3-$CH_3$-V, 70 (ПК), 197—198 (разл.; из сп.).

Ф. Псальти

**6Ж219. К химии аминокарбинолов. III. Синтез и реакции 2-(β-оксиэтил)-изокарбостирилов.** Schneider Woldemar, Müller Bertold. Beiträge zur Chemie der Carbinolamine. III. Synthesen und Reaktionsweisen von 2-(β-Hydroxy-äthyl)-isocarbostyrilen. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 7, 1579—1584 (нем.).—Описан синтез 2-(β-оксиэтил)-изокарбостирила (I) и 3,4-дигидро- I (II) по схемам: 1) изохинолин (III) + $ClCH_2CH_2OH$ (IV) → хлорид 2-(β-оксиэтил)-изохинолиния → I → II; 2) 1-аминоизохинолин (V) + окись этилена (VI) → 1-имино-2-(β-оксиэтил)-1,2-дигидроизохинолин (VII) → I → II. При действии $HClO_4$ I и II превращаются соответственно в перхлораты 4,9,5,6,7,8-гексадегидро-(VIII) и 4,9,7,8-тетрадегидро-1-окса-7,8-бензоиндолизидиния (IX). При р-ции VIII и IX со щел. агентами наблюдается разрыв оксазолинового цикла по связи между атомом кислорода и $C_1$-атомом изохинолина. Смесь 130 *г* свежеперегнанного III и 80 *г* IV нагревают 2 часа на водяной бане и 1 час при 120—130°, реакционную смесь растворяют в 200 *мл* воды, прибавляют одновременно при т-ре не >10° р-р 330 *г* $K_3Fe(CN)_6$ (X) в 700 *мл* воды и р-р 85 *г* NaOH в 140 *мл* воды, вносят при тех же условиях еще 330 *г* X, размешивают 2 часа при ~20°, фильтруют, осадок растворяют в $C_6H_6$, фильтруют, р-р упаривают и остаток перегоняют в высоком вакууме, получают I, выход 63,5%, т. кип. 180—183°/0,05 *мм*, т. пл. 117—117,5° (из $CH_3OH$). Р-р 120 *г* I в 500 *мл* $CH_3OH$ гидрируют ~4 часа при 100° и давл. 80 *ат* над скелетным Ni (или Co), получают II, выход 92%, т. пл. 44,5—45° (из бзл., изопропанола или эф.). К р-ру 36 *г* V в 55 *мл* абс. $CH_3OH$ прибавляют при охлаждении 12 *г* VI в 45 *мл* абс. $CH_3OH$ и оставляют на 2 дня при 20°, получают VII, выход 81%, т. пл. 183,5° (из $CH_3OH$). Смесь 5 *г* VII и 25 *мл* 20%-ного р-ра NaOH нагревают до прекращения выделения $NH_3$ (~16 час.), получают I, выход 80%. К р-ру 25 *г* I в 150 *мл* спирта прибавляют 19 *мл* 70%-ной $HClO_4$ и кипятят 2 часа, получают VIII, выход 93%, т. пл. 182—183° (из воды или сп.). Аналогично из II получают IX, выход 96,5%, т. пл. 145—146° (из воды или изопропанола). Смесь 17,5 *г* VIII и р-ра $C_2H_5OK$ (из 2,5 *г* K и 150 *мл* спирта) кипятят 2 часа в токе $N_2$, фильтруют, р-р упаривают, остаток растворяют в абс. $C_6H_6$, фильтруют, р-р упаривают и остаток перегоняют в высоком вакууме, получают 2-(β-этоксиэтил)-изокарбостирил (XI), выход 68%, т. кип. 119—120°/0,03 *мм*. Аналогично из IX получают 3,4-дигидро-XI (XII), выход 70%, т. кип. 119—121°/0,06 *мм*. К р-ру 15 *г* II в 50 *мл* абс. $C_6H_6$ прибавляют при охлаждении 14 *мл* $SOCl_2$ и оставляют на 2 дня, получают 2-(β-хлорэтил)-3,4-дигидроизокарбостирил (XIII), выход 86%, т. кип. 130—134°/0,05 *мм*, т. пл. 35,5° (из эф.). При р-ции II с 4-$O_2NC_6H_4COCl$ получают 2-[β-(*п*-нитробензоилокси)-этил]-3,4-дигидроизокарбостирил, т. пл. 160° (из изопропанола). К суспензии 6 *г* VIII в 80 *мл* $CH_3OH$ и 30 *мл* воды медленно прибавляют 1 *г* $NaBH_4$ в 30 *мл* $CH_3OH$, через 2 часа упаривают досуха, остаток растворяют в к-те, р-р подщелачивают, извлекают эфиром, вытяжку высушивают $K_2CO_3$ и обрабатывают р-ром HCl (газа) в эфире, получают хлоргидрат 2-(β-оксиэтил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, выход 77%, т. пл. 138° (из сп.). Последний получают также аналогичным образом из IX и при восстановлении II действием $LiAlH_4$ или Na в бутаноле. Приведены ИК-спектры для II, VII, VIII, IX, XI, XII и XIII. Сообщение II см. РЖХим, 1959, № 13, 45851.

А. Травин

**6Ж220. Исследования в области синтеза 1,10-фенантролина.** Михайлов Г. И. В сб. «Химия, технол. и применение производн. пиридина и хинолина», Рига, АН ЛатвССР, 1960, 283—288.—Обзор. Библ. 19 назв.

**6Ж221. Координационные соединения 1,10-замещенных фенантролинов и родственных дипиридилов. I. Синтез 2,9-диметил-1,10-фенантролина.** O'Reilly E. J., Plowman R. A. Coordination compounds of substituted 1,10-phenanthrolines and related dipyridyls. I. Synthesis of 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline. «Austral. J. Chem.», 1960, 13, № 1, 145—149 (англ.).—Разработан новый метод синтеза 2,9-диметил-1,10-фенантролина (I), описаны некоторые его производные. Р-р 18 *г* $C_6H_4(NH_2)_2$-*o*- и 100 *г* *м*-$NO_2C_6H_4SO_3Na$ (II) в 360 *мл* $H_2SO_4$

[из 190 *мл* $H_2SO_4$ (*d* 1,84) и 170 *мл* воды] нагревают до 90°, добавляют по каплям за 4 часа 86 *г* диацетата кротонового альдегида, нагревают 15 мин. при 125° (вместо II применяют 40 *г* $As_2O_5$ и добавляют 36 *г* $CH_3CH=CH$-$CHO$), смесь охлаждают и выливают в 600 *мл* воды, охлаждают 12 час., фильтруют, подщелачивают $NH_4OH$ (*d* 0,88), выпавшую смолу кипятят в 1 *л* воды с 3 *мл* HCl (*d* 1,16), фильтруют, остаток снова экстрагируют таким же кол-вом подкисленной воды, водн. вытяжки упаривают до объема 20 *мл*, добавляют 100 *мл* спирта и р-р 15 *г* $CuCl_2$ в 100 *мл* спирта, охлаждают, отфильтровывают медный комплекс, промывают спиртом и эфиром, суспендируют его в разб. $H_2SO_4$, разлагают $H_2S$, фильтрат подщелачивают $NH_4OH$, получают **I**, выход 10—16%; дигидрат, т. пл. 158—160° (из воды); пикрат, т. пл. 225° (разл.; из сп.). Из р-ра **I** в разб. HCl [1 *мл* HCl (*d* 1,16) и 20 *мл* воды] $CuCl_2$ осаждает комплекс. Ф. Псальти

**6Ж222. Синтез некоторых производных $\Delta^2$-пиразолина.** Барони Е. Е., Ковырзина К. А., Андреещев Е. А. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 6, 2002—2008.—С целью выяснения зависимости флуоресцентных свойств $\Delta^2$-пиразолинов от их строения конденсацией α,β-непредельных кетонов с арилгидразинами синтезированы R-$\Delta^2$-пиразолины [**Ia—з**, где **а** R = 1,5-дифенил-3-этил, **б** R = 1,3-дифенил-5-стирил, **в** R = 1,5-дифенил-3-пропенил, **г** R = 1,3,4,5-тетрафенил, **д** R = = *цис*-1,3,4-трифенил, **е** R = 1-(*n*-толил)-3,5-дифенил, **ж** R = 1-β-нафтил-3,5-дифенил, **з** R = 1,3-дифенил-5-фурил], а также 1,4-*бис*-(1-фенил-3-метил-$\Delta^2$-пиразолинил-5)-бензол (**IIa**), 1,4-*бис*-(1,3-дифенил-$\Delta^2$-пиразолинил-5)-бензол (**IIб**) и 1,1′,5,5′-тетрафенил-3,3′-дипиразолил (**III**). Внесены изменения в описанные ранее методы синтеза некоторых $\Delta^2$-пиразолинов. Охлаждаемую смесь 21,05 *г* метилпропенилкетона и 26,6 *г* $C_6H_5CHO$ насыщают 1 час сухим HCl, выдерживают 48 час. при 0°, разбавляют эфиром, обрабатывают р-ром $NaHSO_3$ и из органич. слоя выделяют пропенилстирилкетон (**IV**), выход 31,5%, т. кип. 120—125°/1 *мм*. В р-р 10 *г* дезоксибензоина в 11 *г* $C_6H_5CHO$ пропускают при 18—20° сухой HCl до затвердения массы, которую продувают воздухом и получают хлорбензальдезоксибензоин, т. пл. 154—155° (из $CH_3COOH$). К кипящему р-ру 19,6 *г* дезоксибензоина в 80 *мл* $CH_3OH$ приливают 30 *мл* 32%-ного $CH_2O$, 0,5 *мл* пиперидина в 10 *мл* $CH_3OH$ и 0,5 *мл* $CH_3COOH$ и получают (см. РЖХим, 1956, № 17, 54390) метилендезоксибензоин (**V**). Р-р 10 *г* стирилэтилкетона в 25 *мл* $CH_3COOH$ смешивают при нагревании с 9 *г* $C_6H_5NHNH_2$ (**VI**), нагревают 1 час при 80—90° и отделяют **Ia**, т. пл. 69,5° (из сп., после возгонки при $10^{-4}$ *мм*). Аналогично синтезируют (указаны исходные в-ва, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °С): 4-фенилбутадиенилфенилкетон, **VI**, **Iб**, 78, 126—127 (из сп.-ацетона); бензальдезоксибензоин, **VI**, **Iг**, *транс*-форма, 83, 152,5—153 (из сп.), *цис*-форма, 9,2, 213—214 (из сп.); **V**, **VI**, **Iд**, 89, 207—208 (из сп.-ацетона); бензальацетофенон, *n*-$CH_3C_6H_4NHNH_2$, **Ie**, 82, 166 (из сп.-ацетона); бензальацетофенон, β-нафтилгидразин, **Iж**, 83, 179,5 (разл.); фурфурилиденацетофенон, **VI**, **Iз**, 86, 124 (из сп.-ацетона). Тем же методом, но при 30—40° в атмосфере $CO_2$ из **IV** и **VI** получают кристаллич. в-во, т. пл. 220°, неустановленного строения, и масло, из которого извлекают эфиром **Iв**, т. кип. 184—186°/0,5 *мм*. Смесь 1,4-*бис*-(β-ацетилвинил)-бензола и **VI** нагревают 2 часа при 90—100° и получают **IIa**, выход 72%, т. пл. 224—225° (из пиридина). Аналогично из 1,4-*бис*-(1-фенилпропенон-1)-бензола и **VI** синтезируют **IIб**, выход 83%, т. пл. 215° (разл.). $CH_3ONa$, полученный из 16 *г* $CH_3OH$ и 12,5 *г* Na в 300 *мл* эфира, смешивают при 0° с 36,5 *г* этилоксалата и 30 *г* ацетофенона, через 4 часа добавляют еще 30 *г* ацетофенона, проводят далее синтез, как описано ранее (см. РЖХим, 1956, № 7, 19283), и выделяют 1,6-дифенилгексан-1,3,4,6-тетракетон, который нагреванием с **VI** (4 часа) превращают в **III**, выход 73%, температура плавления 231°. Д. Витковский

**6Ж223. О солеобразовании 4-изонитропиразолонов. I. Введение.** Hovorka V., Šůcha L. Über die Salzbildungsfähigkeit der 4-Isonitrosopyrazolone. I. Einführung. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 1, 55—59 (нем.; рез. русск.).—Обсуждена возможность образования внутрикомплексных солей 4-изонитрозопиразолонов-5 (**I**), замещ. и незамещ. в положении **I**. Приведены различные теоретически возможные соединения этого типа. Синтезированы 1-(2,4-динитрофенил)-3-метил-**I** (**Ia**) и 1-(*n*-нитрофенил)-3-фенил-**I** (**Iб**). Показано, что спирт. р-ры замещ. **I** реагируют с 5%-ными р-рами нитратов металлов, образуя с колич. выходами окрашенные соли. 16 *г* 1-(2,4-динитрофенил)-3-метилпиразолона-5 нитрозируют при 10° в 80%-ной $CH_3COOH$ посредством 5 *г* $NaNO_2$, смесь разбавляют водой и отделяют **Ia**, выход 90%, т. пл. 142° (разл.). 10 *г* 1-(*n*-нитрофенил)-пиразолона-5 растворяют в 200 *мл* 5%-ного KOH, холодный р-р нитрозируют 2,5 *г* $NaNO_2$, медленно вливают в 10%-ную $H_2SO_4$ и отделяют **Iб**, выход 90%, т. пл. 213—214° (разл.; из сп.). A. Emr

**6Ж224. О солеобразовании 4-изонитрозопиразолонов. II. Соли серебра.** Hovorka V., Šůcha L. Über die Salzbildungsfähigkeit der 4-Isonitrosopyrazolone. II. Silbersalze. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 1, 60—67 (нем.; рез. русск.).—Описывается приготовление и свойства Ag-солей 4-изонитрозопиразолона-5 (**I**), 3-метил-**I**, 3-фенил-**I**, 1-фенил-**I**, 1-фенил-3-метил-**I**, 1-(нитрофенил)-3-метил-**I**, 1-(*n*-хлорфенил)-3-метил-**I**, 1-(2′,4′-динитрофенил)-3-метил-**I**, 1,3-дифенил-**I** и 1-(*n*-нитрофенил)-3-фенил-**I**. В соответствии с хим. составом и окраской приготовленные Ag-соли разделены на 5 групп: 1) нестойкие зеленые соли состава AgPz (Pz — соответствующий 5-кетопиразолил), образующиеся только из 1,3-замещ. **I**, с координационно двувалентным Ag; 2) полимерные, устойчивые, темно-красные и фиолетовые соли AgPz с координационно трехвалентным Ag; 3) устойчивые красные соли AgPzX (где X — молекула воды, $NH_3$ или пиридина), которые после отнятия X (напр., высушиванием в вакууме) легко переводятся в зеленые соли типа **I**; 4) оранжевые соли состава AgPzX с кординационно 3—4-валентным Ag; 5) оранжево-коричневые соли состава AgPz + $Ag_2Pz$. Для всех типов солей предложены структурные ф-лы. К р-ру 2 ммолей **I** в 25 *мл* 8%-ной $CH_3COOH$ приливают р-р 2 ммолей $AgNO_3$ в 25 *мл* воды и через 10 мин. отделяют красную соль состава $C_3H_2N_3O_2Ag \cdot H_2O$. В близких условиях получают соли всех перечисленных производных **I**; даны их брутто-формулы, окраска, форма кристаллов. Antonín Emr

**6Ж225. Химия аралкилгидразинов. II. 1-(β-арилэтил)-пиразолоны-5.** Сунь Юй-шань, Кост А. Н. «Сычуань дасюэ сюэбао (цзыжань кэсюэ), Sichuan daxue xuebao. Ziran kexue, Acta scient. natur. Univ. szechuan.», 1959, № 6, 55—64 (кит.; рез. русск.).—Синтезирован ряд 1-(β-арилэтил)-пиразолонов и изучены некоторые их р-ции. Конденсацией $RCOCHR'COOC_2H_5$ с эквимолярным кол-вом $H_2NHN(CH_2)_2R''$ получены O=

=CCRCR′=NN$(CH_2)_2R''$ [**Ia—д**, где **а** R = H, R′ = $CH_3$, R″ = $C_6H_5$; **б** R = H, R′ = $C_2H_5$, R″ = $C_6H_5$; **в** R = $C_4H_9$, R′ = $CH_3$, R″ = $C_6H_5$; **г** R = H, R′ = $C_6H_5$, R″ = $C_6H_5$, **д** R = H, R′ = $CH_3$, R″ = 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_3$] (указаны **I**, условия р-ции, выход в %, т. пл. в °С): **а**, в небольшом кол-ве $C_2H_5OH$, 80, 139—140; **б**, 40 мин. при ~100°, 65, 98—99 (из сп.); **в**, 1 час. при ~100°, 46, 82—83 (из эф.); **г**, в небольшом кол-ве $C_2H_5OH$, 83, 144—145; **д**, 40 мин. при ~100°, 86,9, 154—155 (из сп.). При действии конденсирующих агентов ($P_2O_5$, $POCl_3$ и $H_3PO_5$) на **Ia—д** циклизация по Бишлер — Напиральскому не идет. 20,2 *г* **Ia** кипятят 10 час. с 60 *г* $POCl_3$, упаривают в вакууме, остаток кипятят с разб. HCl, фильтруют,

фильтрат подщелачивают разб. NaOH, экстрагируют эфиром и получают 1-(β-фенилэтил)-3-метил-5-хлорпиразол, выход 55%, т. кип. 148—149°/7 *мм*. Аналогично 5,3 *г* **Iд** кипятят 40 час. с 30 *г* $POCl_3$, получают 1-[β-(2,3-диметоксифенил)-этил]-3-метил-5-хлорпиразол, выход 35%, т. пл. 194—195°/11 *мм*. К р-ру 30,3 *г* **Iа** в 50 *мл* спирта прибавляют 20 *мл* конц. HCl и р-р 15,3 *г* $NaNO_2$ в 200 *мл* воды, перемешивают, получают 1-(β-фенилэтил)-3-метил-4-нитропиразолон-5, выход 91%, т. пл. 140—141° (из сп.). Аналогично из 2,6 *г* **Iд** получают 1-[β-(2,3-диметокси -(?)- нитрофенил)этил] -3-метил-4-нитропиразолон-5, выход 86%, т. пл. 163—164° (разл.; из сп.). На основании хим. свойств и спектров поглощения можно считать, что в случае **Iа—д** енольная форма является преобладающей. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 4Ж116. Чжан Чжи-пин

**6Ж226. Опыт получения имидазолилальдегидов окислением метилзамещенных имидазолов двуокисью селена и их применение для синтеза диимидазолов.** Schubert Hermann, Böhme Gottfried. Versuche zur Darstellung von Imidazolylaldehyden durch Oxydation methylsubstituierter Imidazole mit Selendioxyd und ihre Verwendung für Diimidazolsynthesen. «Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle —Wittenberg. Math.-naturwiss. Reihe», 1958—1959, 8, № 6, 1037—1039 (нем.).—Попытки окислить $CH_3$-группу 2-метил-(I) и 4(5)-метил-(II), 2-метил-4(5)-нитро- и 2-метил-4,5-дифенилимидазолов при помощи свежеприготовленной $SeO_2$ до альдегидной группы даже в жестких условиях не увенчались успехом, хотя в ряде случаев отмечено заметное выделение Se. Единственным идентифицированным продуктом являются молекулярные комплексы **I** и **II** с $SeO_2$, причем не плавкие продукты, получаемые в инертных р-рителях ($C_6H_6$, ксилол, α-метилнафталин), сильно отличаются от образующихся в полярных средах низкоплавких в-в. С пикриновой к-той оба дают исходные **I** и **II**. Окисление бензимидазола (**III**) и нафтимидазола (**IV**) в тех же условиях приводит к ожидаемым альдегидам. При использовании 4(5)-имидазолил-, 2-бенз-(**V**) и 2-нафтимидазолилальдегидов (**VI**) в диимидазольном синтезе (см. Davidson D. и др., J. Organ Chem. 1937, **2**, 319) получены с выходом 70—80% в-ва, структура которых не была точно доказана. Метод А. К р-ру 0,1 моля **II** в 100 *мл* диоксана и 4 *мл* воды при 40° добавляют 0,1 моля $SeO_2$ и нагревают (до 5 час.) при 70—80°, причем выпадает некристаллизующееся масло, переходящее с горячим р-ром пикриновой к-ты в пикрат **II**, выход 80%, т. пл. 159—160°. Метод Б. Кипятят 0,1 моля **II** и 0,1 моля $SeO_2$ в 100 *мл* абс. ксилола и через 40 мин. получают комплекс $C_4H_6N_2 \cdot SeO_2$, выход 92,5%, т. пл. 230—234° [разл.; из $HCON(CH_3)_2$]. Метод В. Аналогично, нагревая **II** и $SeO_2$ (по 0,1 моля) в 150 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 60°, а затем до кипения 1 час, отделяют 7 *г* Se; не удалось обнаружить следов альдегида. Как по методу А, из 0,1 моля **I** и 0,1 моля $SeO_2$ при 70° получают комплекс $C_4H_6N_2 \cdot SeO_2$, выход 88%, т. пл. 58—59° (из сп.), переведен в пикрат **I**, выход 80%, т. пл. 210°. Аналогично методом Б синтезируют другой комплекс **I** с $SeO_2$, выход 92,5%, т. пл. 255—257° [разл.; из $HCON(CH_3)_2$]. Опыт в $(CH_3CO)_2O$ не приводит к определенным результатам. Нагревают 0,1 моля **III** и 0,1 моля $SeO_2$, как указано в В, отделяют 7 *г* Se, нейтрализуют водн. NaOH и отделяют **V**, выход 60%, т. пл. 224—226° [разл.; дважды из $HCON(CH_3)_2$]; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 310° (из сп.). Кипятят 15 мин. 0,03 моля **IV** и 0,03 моля $SeO_2$ в 60 *мл* диоксана и 4 *мл* воды и получают комплекс $C_{12}H_{10}N_2 \cdot SeO_2$, выход 89%, т. пл. 106—109° (из бзл.). Нагревают до 110° по 0,03 моля **IV** и $SeO_2$ в 150 *мл* $(CH_3CO)_2O$, отделяют 1,8 *г* Se и получают **VI**, выход 53,8%, температура плавления 225—228° (разл.; из воды); 2,4-динитрофенилгидразон, температура плавления 300—310° [разл.; из сп.-$HCON(CH_3)_2$]. С. Суминов

**6Ж227. Нафтимидазолы. III. Некоторые 6,7,8,9-тетрагидронафт-[1,2]-имидазолы.** Brown D. J., Harrisson R. J. Naphthimidazoles. Part III. Some 6,7,8,9-tetrahydronaphth [1,2]-imidazoles. «J. Chem. Soc.», 1960, Apr., 1837—1839 (англ.).—Конденсацией 1,2-диамино-5,6,7,8-тетрагидронафталина (**I**) с HCOOH или $CH_3COOH$ получены ангулярные 2-R-6,7,8,9-тетрагидронафт-[1,2]-имидазолы (**IIа—б**, где **а** R = H, **б** R = $CH_3$) соответственно. Аналогично из 2-N-метил-**I** (**Iа**) получают 3-метил-**IIа**. Сплавление **I** с мочевиной и тиомочевиной приводит к **II** (R = OH) (**IIв**) и **II** (R = SH) (**IIг**) соответственно. Из **IIв** получен **II** (R = Cl) (**IIд**), который преобразован в различные 2-аминопроизводные, а из **IIг** синтезированы **II** (R = $CH_3S$) (**IIе**) и **II** (R = $SCH_2COOH$) (**IIж**), последний имеет строение биполярного иона. p$K_a$ **II** весьма близки величинам, приведенным ранее (см. часть II, РЖХим, 1960, № 14, 57142) для линейных изомеров, также подобны их УФ-спектры (сдвиг на 5—10 *мμ* в область коротких волн у **II**, более слабое поглощение, но пик при <250 *мμ* выше). Описанным методом (Schroeter, Ann., 1922, 426, 17) получен 5,6,7,8-тетрагидро-1-нитро-2-нафтиламин (во время перегонки в вакууме 500 *г* неочищ. в-ва последовал сильный взрыв), который восстановлен в **I**. 2,46 *г* **I** и 1,78 *г* $(CH_3)_2SO_4$ нагревают 1 час при ~100°, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, экстракт упаривают и остаток гидрируют (3 *ат*) в спирте над скелетным Ni и перегонкой фильтрата выделяют **Iа**, т. кип. 140°/0,3 *мм* (неустойчив). 1 *г* **I** в 3 *мл* 90%-ной HCOOH и 10 *мл* 4 н. HCl кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, выливают на лед, доводят $NH_4OH$ до pH 8—9 и получают 1,2 *г* **IIа**, т. пл. 204—205° (из 50%-ного сп.). Аналогично из **Iа** получают 3-метил-**IIа**, т. кип. 114°/0,1 *мм*; оксалат, т. пл. 172—173°. Подобно **IIа** синтезируют **IIб**, т. пл. 188° (из 33%-ного сп.). **I** и мочевину (по 1 *г*) нагревают в токе $N_2$ 10 мин. при 190°, охлаждают, прибавляют 10 *мл* воды и отделяют 1,2 *г* **IIв**, т. пл. 307—308° (из 2-метоксиэтанола). Аналогично из 1 *г* **I** и $CS(NH_2)_2$ получают 1 *г* **IIг**, т. пл. 375° (из 2-метоксиэтанола). Р-р 0,5 *г* **IIг** в 8 *мл* горячего 1 н. NaOH разбавляют водой и охлаждают до 20°, встряхивают 1 час с 0,38 *г* $CH_3J$, подкисляют до pH 4 и получают **IIе**, т. пл. 196—198° (из этилацетата). 0,75 *г* **IIг**, 0,35 *г* $ClCH_2COOH$ и 7 *мл* 1 н. NaOH нагревают 2 часа при 100°, охлаждают, прибавляют 3 *мл* воды, подкисляют до pH 3, осадок обрабатывают 5 н. $Na_2CO_3$, отделяют немного **IIг** и из фильтрата при pH 3 получают 0,47 *г* **IIж**, т. пл. 219° (из 2-метоксиэтанола). 3,35 *г* **IIв** в 50 *мл* $POCl_3$ кипятят 6 час., отгоняют в вакууме, выливают на лед, доводят $NH_4OH$ до pH 6, осадок кипятят 5 мин. с 10 н. HCl (2 порции к-ты) и из фильтрата при pH 6 получают 2,8 *г* **IIд**, т. пл. 175—178° (возгонка при 140°/0,1 *мм*). 0,4 *г* **IIд** в 2 *мл* анилина кипятят 2 часа в токе $N_2$, отгоняют с паром анилин, выход **II** (R = $C_6H_5NH$) 0,45 *г*, т. пл. 198—199° (возгонка при 140°/0,1 *мм*; из 50%-ного сп.). 0,5 *г* **IIд** и 10 *мл* 30%-ного водн. $(CH_3)_2NH$ нагревают 5 час при 175° в закрытом сосуде в присутствии порошка Cu, отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 2,5 н. HCl и из фильтраа при pH 8 получают 0,32 *г* **II** [R = $(CH_3)_2N$], т. пл. 154—155° (возгонка при 140/0,1 *мм*; из 70%-ного $CH_3OH$). BrCN (из 0,34 *г* KCN в 5 *мл* воды и 0,73 *г* $Br_2$) в 10 *мл* холодной воды прибавляют к суспензии 0,67 *г* **I**, через ~12 час. разбавляют водой, подщелачивают $NH_4OH$ и отделяют осадок, который возгоняют при ~140°/0,1 *мм* и получают **II** (R = $NH_2$) в виде гигроскопич. стекла, разлагается при 170°, т. разл. 178°. $CH_3NH_2$ не реагирует с **IIд**. Часть II см. РЖХим, 1960, № 14, 57142. Б. Дубинин

**6Ж228. 4,5-замещенные пиридазины. VIII. Гидролиз 2-фенил-6-хлороксазоло-[5,4-c]-пиридазина.** Kuraishi Tsukasa. 4,5-disubstituted pyridazines. VIII. Hydrolysis of 2-phenyl-6-chloroöxazolo-[5,4-c]-pyridazine. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 6, 553—554

(англ.).—Синтезированный ранее 4-бензоиламино-6-хлорпиридазинол-3 (I) (см. сообщение VII, РЖХим, 1960, № 16, 65469 получен бензоилированием 4-амино-6-хлорпиридазинола-3 (II) действием $C_6H_5COCl$ в кипящем $C_6H_5NO_2$ или $C_5H_5N$ и кислотным гидролизом 2-фенил-6-хлороксазол-[5,4-с]-пиридазина (III). При кипячении I с $POCl_3$ регенерируется **III.** Кипячение III с 15%-ным NaOH (30 мин. дает **II**, т. пл. 286° (из сп.).
М. Карапетян

**6Ж229. Полициклические производные циннолина. Часть III. Синтез циклической системы 4,5,9,10-тетраазапирена и некоторых непланарных бенз-[с]-циннолинов.** Holt P. F., Hughes A. N. Polycyclic cinnoline derivatives. Part III. The synthesis of the 4,5,9,10-tetraazapyrene ring system and some nonplanar benzo-[c]-cinnolines. «J. Chem. Soc.», 1960, **Aug.**, 3216—3221 (англ.).—Синтезирована 4,9(10)-диокись 4,5,9,10-тетраазапирена (I), для чего 2,2′-диамино-6,6′-динитробифенил (II) восстановлен $LiAlH_4$ и полученный 1,10-диаминобенз[с]-циннолин (III) окислен надуксусной к-той в I. Строение I согласуется с данными УФ-спектра. При восстановлении I $SnCl_2$ и HCl получено немного в-ва, т. разл. >250°, нерастворимого в обычных органич. р-рителях. В поисках способа получения 4,5-диазапиренов синтезирован 1,10-бисоксиметилбенз-[с]-циннолин (IV), из которого при действии HBr и $PrB_3$ вместо ожидаемого 1,10-бисбромметилбенз-[с]-циннолина получен 9,11-дигидро-10-окса-4,5-диазациклогепта-[d,l]-фенантрен (V), не изменяющийся при нагревании с $H_2SO_4$ и полифосфорной к-той. $SOCl_2$ и **IV** реагируют нормально, образуя в зависимости от условий 1-хлорметил-10-окси- и 1,10-бисхлорметилбенз-[с]-циннолины (**VI**, **VII**). Р-ция **VII** с Na в кипящем толуоле не привела к 9,10-дигидро-4,5-диазапирену, вместо которого получены окрашенные и плохо растворимые полимеры. 50 *г* 2-йод-3-нитробензойной к-ты в 1 *л* $CH_3OH$, насыщенного HCl, кипятят 14 час. и отделяют 51 *г* метилового эфира 2-йод-3-нитробензойной к-ты (**VIII**), т. пл. 62—64°. 20 *г* **VIII** и 17 *г* активированного порошка Cu нагревают 25 мин. при 160—170°, затем 30 мин. при 210—220° и извлекают бензолом диметиловый эфир 6,6′-динитробифенилдикарбоновой-2,2′ к-ты (**IX**, **X** к-та), т. пл. 125—128°, который гидролизуют в **X**, выход 94%, т. пл. 255—258°. 10 *г* **X** кипятят с 60 *мл* $SOCl_2$ до растворения в-ва, отгоняют $SOCl_2$, остаток вносят в $NH_4OH$ (*d* 0,88) и отделяют 9 *г* диамида **X**, т. пл. 268—272°. В смесь 4 *мл* $Br_2$ с р-ром 13 *г* NaOH в 136 *мл* воды постепенно при ~0° вносят 10,8 *г* диамида **X**, размешивают 10 мин., фильтруют, нагревают 10 мин. при 80—90°, вливают в конц. р-р $NH_4Cl$ и отделяют 4,26 *г* **II**, т. пл. 242—244° (из сп.). 0,5 *г* **II** в 1 *л* эфира и 2 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира кипятят **1** час, разлагают комплекс водой, фильтруют, р-р встряхивают с 20%-ной HCl, водн. слой подщелачивают и получают 160 *мг* **III**, т. пл. 217—221° (из сп.). При восстановлении II Zn-пылью и водно-спирт. KOH получают немного в-ва, т. пл. 86—92°, неустановленного строения; восстановление **II** Hg/Na и $CH_3OH$ приводит к 2,6,2′,6′-тетрааминобифенилу, т. пл. 192—194°; насыщ. водн. р-р $Na_2S$ не действует на **II.** К 160 *мг* **III** в $CH_3COOH$ добавляют 15 *мл* $CH_3COOOH$ (полученной из 6 *мл* 85%-ной $H_2O_2$ и 19 *мл* $CH_3COOH$), нагревают при 100° ~1,5 часа, упаривают и получают 110 *мг* **I**, т. разл. >270°. 2 *г* **IX** в 0,2 *л* $C_6H_6$ и 0,5 *л* сухого эфира и 1,25 *г* $LiAlH_4$ в 120 *мл* эфира кипятят 20 мин., разлагают $LiAlH_4$ водой и выделяют 0,18 *г* **IV**, т. пл. 227—230,5°, йодметилат, т. пл. 160° (разл.). 0,14 *г* **IV** и 10 *мл* 60%-ной HBr нагревают 30 мин. при 75°, оставляют на ~12 час., вливают в разб. р-р NaOH и отделяют 89 *мг* **V**, т. пл. 171—172°, йодметилат, т. пл. 185—188°. Окислением **V** 80%-ной $H_2O_2$ в $CH_3COOH$ получают N-окись **V**, т. пл. 224—226°. 115 *мг* **IV** и 3 *мл* $SOCl_2$ кипятят 10 мин., р-р медленно вливают в разб. KOH, осадок растворяют в ацетоне, фильтруют через $Al_2O_3$, сгущают и отделяют 68 *мг* **VI**, т. пл. 131—133° (разл.); при кипячении 2 часа получают **VII**, выход 57,5%, т. пл. 171° (разл.; из ацетона). Часть II см. РЖХим, 1960, № 9, 34826.
М. Карапетян

**6Ж230. Новые производные пиперазина.** Groszkowski Stefan. Nowe pochodne piperazyny. «Roczn. chem.», 1960, **34**, № 2, 707—708 (польск.; рез. англ.).—Реакцией пиперазина с $CH_3CHClCOCl$ или $BrCH_2CH_2COCl$ синтезированы N,N′-ди-(2-хлорпропионил)- и N,N′-ди-(3-бромпропионил)-пиперазины, т. пл. 162—163° и 106—107°, превращенные действием соответствующих аминов в биологически интересные N,N′-ди(2-R-пропионил)-пиперазины (R = пиперидил, т. пл. 195—196°; R = морфолил, т. пл. 220—222°) и N,N′-ди-(3-R-пропионил)-пиперидины (R = пиперидил, т. пл. 150—151°, R = морфолил, т. пл. 165—166°). Аналогично получен N,N′-ди-(морфолиноацетил)-пиперазин, т. пл. 207—208°.
Д. Витковский

**6Ж231. Синтез N,N′-*бис*-циклогексилпиперазина и N,N′-*бис*-*н*-гексилпиперазина.** Groszkowski S., Serper A., Ionesco M. Synthèse de la N,N′-*bis*-(cyclohexyl)-pipérazine et de la N,N′-*bis*-(*n*-hexyl)-pipérazine. «Ann. pharmac. franç.», 1960, **18**, № 4, 224—229 (франц.).—Синтезированы N,N′-*бис*-циклогексил- и N,N′-*бис*-*н*-гексилпиперазины (**I**, **II**). Соединение **I** активно против аскаридов и получено конденсацией циклогексиламина (**III**) с 2 молями $BrCH_2CH_2Br$ в присутствии NaOH или р-цией бромистого циклогексила (**IV**) с пиперазином. **II** синтезирован аналогично из *н*-$C_6H_{13}NH_2$ и $BrCH_2CH_2Br$ или из *н*-$C_6H_{13}Br$ и пиперазина. **III**, выход 67%, т. кип. 134°, получен восстановлением оксима циклогексанона Na и спиртом. К 0,42 моля $BrCH_2CH_2Br$ попеременно небольшими порциями добавляют 0,2 моля **III** и 1 моль NaOH (2 часа, 90—100°), смесь нагревают 3 часа при 120° и 4 часа при 130°, продукт растворяют в 0,2 *л* 10%-ной HCl и осаждают NaOH **I**, выход 25%, т. пл. 118° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 280—284°; пикрат, т. пл. 262—265°. Кипятят 5 час. смесь 50 *г* циклогексанола и 250 *г* 48%-ной HBr, медленно отгоняют **IV**, выход 52,5%, т. кип. 164°. 58 ммолей пиперазина, 0,12 моля $K_2CO_3$ или 6,7 KOH и 0,17 моля **IV** нагревают 28 час. при 150—155°, подщелачивают и извлекают эфиром **I**, выход 14,4%. $CH_3(CH_2)_4CN$ восстанавливают Na и спиртом в *н*-$C_6H_{13}NH_2$, выход 72,9%, т. кип. 128—130°, и конденсируют последний с $BrCH_2CH_2Br$ в присутствии NaOH (9 час., 140°) в **II**, выход 23,6%, т. кип. 158—160°/6 *мм*, 168—169°/12—13 *мм*, $n^{22}D$ 1,4570; или конденсируют, как описано выше, пиперазин и *н*-$C_6H_{13}Br$, выход **II** 15,6%.
Д. В.

**6Ж232. Изучение соединений, родственных пиразину. II. Реакция 3-замещенных 2-гидразинохиноксалинов с карбонильными соединениями.** Shino Denitsu, Tagami Shoichiro. Studies on compounds related to pyrazine. II. The reaction of 3-substituted-2-hydrazinoquinoxalines with carbonyl compounds. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 15, 4044—4054 (англ.).—Исследованы р-ции 2-гидразино-3-R-хиноксалинов [**Ia—г**; где **а** R = H, **б** R = $CH_3$, **в** R = $C_6H_5$, **г** R = $CH(CH_3)(C_2H_5)$] с карбонильными соединениями. При взаимодействии **Ia—в** с $R'C(OC_2H_5)_3$, R′COCl, R′COOH или $(R'CO)_2O$ получены триазоло-[4,3а]-хиноксалины [**IIa—и**, R = H; **IIIa—з**, R = $CH_3$; **IVa—и**, R = $C_6H_5$; для всех **II—III** **а** R′ = H, **б** R′ = $CH_3$, **в** R′ = $C_2H_5$, **г** R′ = *н*-$C_3H_7$, **д** R′ = *н*-$C_4H_9$, **е** R′ = $C_6H_5$, **ж** R′ = $C_6H_5CH{=}CH$; **з** R′ = OH; **и** R′ = $(CH_3)_2CHCH_2$]. Наилучший результат дает применение ортоэфиров. Эти же в-ва, но с меньшими выходами получаются при р-ции 2-хлор-3-R-хиноксалинов с моно- и диацилгидразинами или при нагревании **Ia—г** с кетонами; так, р-цией **Iв** с R′COR″[$CH_3COC_2H_5$, $CH_3COC_3H_7$, $CH_3COCH(CH_3)_2$ и т. д.] синтезирован **IVб**; по-видимому, образующиеся первоначально гидразоны циклизуются при нагревании в промежуточные 1-R′-1-R″-4R-2H-*симм*-триазоло-[4,3а]-хиноксалины, разлагающиеся с выделением углеводо-

рода R″H и **IVб**, причем отщепляется алкил с наибольшим кол-вом атомов С; это же правило подтверждено на примере синтеза **IVе** из **Iв** и различных кетонов. Р-цией **Iв** с R′CHO получены соединения (**Vа—ж**, где R = $C_6H_5$; **а** R′ = *н*-$C_6H_{13}$; **б** R′ = *м*-$NO_2C_6H_4$; **в** R′ = *п*-$NO_2C_6H_4$; **г** R′ = 3-$CH_3O$-4-$HOC_6H_3$; **д** R′ = *п*-$CH_3OC_6H_4$; **е** R′ = *п*-$ClC_6H_4$; **ж** R′ = 2,4-$Cl_2C_6H_3$). При р-ции **Iв** с пировиноградной к-той получен гидразон, превращающийся при пиролизе и кипячении с $CH_3COOH$ (16—24 часа) в **IVб**, а при кипячении с $C_2H_5COOH$ и $C_3H_7COOH$ в **IVв, г**. Р-ция **Iа, б, г** с β-кетоэфирами в зависимости от условий и соотношения реагентов дает пиразолоны (**VI**), лактоны (**VII**) или триазолы (**VIII**).

IIа–и, IIIа–з, IVа–и, Vа–ж, VIII, X

VI

VII

IX

XIа–в

При взаимодействии **Iа, б, г** с β-дикетонами образующиеся первоначально гидразоны в зависимости от условий дегидратируются в пиразолы (**IX**) или пиролитически разлагаются с образованием соединений (**X**). Р-ция **I** с γ-дикетонами приводит к производным пиридазина. Действием $HNO_2$ на **Iа—в** синтезированы тетразоло-[1,5-а]-хиноксалины (**XIа—в**; где **а** R = H, **б** R = $CH_3$, **в** R = $C_6H_5$). Смесь 4 *г* 2-окси-3-фенилхиноксалина и 35 *мл* $POCl_3$ кипятят 30 мин., отгоняют $POCl_3$, к остатку осторожно приливают воду и получают 2-хлор-3-фенилхиноксалин (**XII**), т. пл. 130° (из сп.). К р-ру 0,1 моля **XII** в 30 *мл* спирта добавляют 15 *мл* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, кипятят 2 часа и отделяют **Iа**, выход 87%, т. пл. 167° (из сп.). Аналогично синтезируют (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С): **Iб**, 94, 172; **в**, 93, 140; **г**, 80, 112. Смесь 25 ммоля **I** и 5 *мл* лед. R′COOH кипятят 2 часа, отгоняют в вакууме R′COOH и получают триазол; или к смеси 6 *мл* пиридина и 2,3 ммоля R′COCl добавляют 2 ммоля **I** нагревают 1 час при 100°, отгоняют р-ритель, остаток выливают в воду и отделяют продукт; или 2,5 ммоля **I** и 3 *мл* $(R'CO)_2O$ кипятят 1 час, отгоняют в вакууме $(R'CO)_2O$ и продукт кристаллизуют из воды; или 2 ммоля **I** и 5 *мл* $R'C(OC_2H_5)_3$ кипятят 1 час и по охлаждении отделяют триазол; этими методами получают (указаны циклизующий агент, продукт р-ции, выход в % и т. пл. в °С): $HC(OC_2H_5)_3$, **IIа**, 88, 234 (из $CH_3OH$); $CH_3COOH$, **IIб**, 70, 210 (из $CH_3OH$); $C_2H_5COOH$, **IIв**, 68, 180 (из $CH_3OH$); *н*-$C_3H_7COOH$, **IIг**, 79, 150 (из $CH_3OH$); *н*-$C_4H_9COOH$, **IIд**, 67, 141 (из $CH_3OH$); $C_6H_5$-COCl, **IIе**, 87, 225 (из сп.); $C_6H_5CH{=}CHCOCl$, **IIж**, 85, 238 (из $CH_3OH$); $ClCOOC_2H_5$, **IIз**, 74, 300 (из $CH_3COOH$); $(CH_3)_2CHCH_2COOH$, **IIи**, 45, 138 (из сп.); при р-ции **Iб** и $(CH_3CO)_2O$ получено диацетильное производное **Iб**, выход 55%, т. пл. 104° (из $CH_3OH$). Аналогично синтезируют следующие пиразолы (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): **IIIа**, 85, 247 (из $CH_3OH$); **б**, 78, 196 (из воды); **в**, 92, 152 (из *изо*-$C_3H_7OH$); **г**, 80, 138 (из воды); **д**, 85, 117 (из ацетона); **е**, 92, 203,5 (из $CH_3OH$); **ж**, 77, 197,5 (из сп.); **з**, 75, 283 (из пиридина); **IVа**, 94, 190 (из $CH_3OH$-пиридина); **б**, 85, 220 (из $CH_3OH$-пиридина); **в**, 86, 160 (из $CH_3OH$); **г**, 91, 146 (из $CH_3OH$); **д**, 90, 113 (из водн. $CH_3OH$); **е**, 87, 237,5 (из $CH_3OH$-пиридина); **ж**, 85, 202 (из $CH_3OH$-пиридина); **з**, 78, 303 (из $CH_3COOH$); **и**, 91, 136 (из водн. $CH_3OH$). 0,52 *г* **IVз**, 4 *мл* $POCl_3$ и 1,2 *г* $PCl_5$ нагревают в запаянной трубке 6 час. при 200°, продукт выливают в воду и получают **IV** (R = $C_6H_5$, R′ = Cl), выход 5,5%, т. пл. 135° (из сп.-пиридина). Смесь 0,24 *г* ацетофенона и 0,4 *г* **Iв** нагревают 4 часа при 180—200° [причем образуется соответствующий гидразон, т. пл. 125° (из $CH_3OH$)], затем 70 мин. при 260—270°, продукт растирают с $CH_3OH$ и получают **IVв**. Аналогично из **Iв** и $CH_3COCH_2C_6H_5$ получают гидразон, т. пл. 127°. К р-ру 0,4 *г* **Iв** в $CH_3OH$ добавляют 0,21 *г* $C_6H_5CHO$, кипятят 5 мин., полученный гидразон, т. пл. 118° (из $CH_3OH$), нагревают 1 час при 230—250° и получают 0,36 *г* **IVе**. Тем же методом синтезируют (указаны в-во и т. пл. в °С): **Vа**, 285; **б**, 214; **в**, 252; **г**, 243; **д**, 225; **е**, 258; **ж**, 268. Смесь 3,1 ммоля $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5$ (**XIII**) и 2,5 ммоля **Iа** нагревают 2 часа при 140—150°, растирают с **XIII** и отделяют **VI** (R = H, R′ = $CH_3$, R″ = $C_2H_5$), выход 78%, т. пл. 144° (из этилацетата). В близких условиях (нагревание от 30 мин. до 8 час., 130—180°) из **Iа, г** синтезируют (указаны исходный **I**, β-кетоэфир, продукт, R, R′, R″, выход в % и т. пл. в °С): **Iа**, $CH_3COCH(C_4H_9)COOC_2H_5$, **VI**, H, $CH_3$, $(CH_2)_3CH_3$, 91, 118 (из этилацетата); **Iа**, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$ (**XIV**), **VI**, H, $C_6H_5$, H, 61, 217 (из этилацетата); **Iа**, *п*-$CH_3C_6H_4COCH_2COOC_2H_5$ (**XV**), **VI**, H, *п*-$CH_3C_6H_4$, H, 66, 218 (из $CH_3OH$ + $C_5H_5N$); **Iа**, *п*-$ClC_6H_4COCH_2COOC_2H_5$ (**XVI**), **VI**, H, *п*-$ClC_6H_4$, H, 72, 228 (из $C_5H_5N$); **Iб**, **XIII**, **VI**, $CH_3$, $CH_3$, $C_2H_5$, 60, 145 (из $CH_3OH$-$C_5H_5N$); **Iб**, **XIV**, **VI**, $CH_3$, $C_6H_5$, H, 16, 212 (из $CH_3OH$-$C_5H_5N$); **Iб**, **XV**, **VI**, $CH_3$, *п*-$CH_3C_6H_4$, H, 98, 210 (из $CH_3OH$-$C_5H_5N$); **Iб**, **XVI**, **VI**, $CH_3$, *п*-$ClC_6H_4$, H, 90, 231,5 (из $C_5H_5N$); **Iв**, **XIV**, **VI**, $C_6H_5$, $C_6H_5$, H, 20, 257 (из $C_5H_5N$); **Iг**, **XIV**, **VI**, $CH(CH_3)(C_2H_5)$, $C_6H_5$, H, 21, 180 (из водн. $CH_3OH$); **Iг**, **XV**, **VI**, $CH(CH_3)(C_2H_5)$, *п*-$CH_3C_6H_4$, H, 43, 159 (из $CH_3OH$). 0,43 *г* **Iб** и 1,5 *мл* ацетоуксусного эфира (**XVII**) кипятят 5 час и отделяют **VII** (R = R′ = $CH_3$), выход 47%, т. пл. 235° (из $CH_3OH$ + + $C_5H_5N$). Смесь 3 ммолей **XVII** и 2 ммолей **Iг** нагревают 1 час при 90—100°, затем 4 часа при 150—180°, продукт растирают с петр. эфиром и получают **VIII** (R = $CH(CH_3)_2$, R′ = $CH_3$), выход 50%, т. пл. 145,5° (из $CH_3OH$). Тем же методом синтезируют (указаны исходный **I**, β-кетоэфир, в-во, R, R′, выход в % и т. пл. в °С): **Iв**, **XVII**, **VIII**, $C_6H_5$, $CH_3$, 86,5, 220 (из $CH_3OH$-$C_6H_5N$); **Iв**, **XIV**, **VIII**, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 20, 257 (из $C_5H_5N$); **Iг**, **XVII**, **VIII**, $CH(CH_3)(C_2H_5)$, $CH_3$, 50, 145,5 (из $CH_3OH$). Смесь 2,5 ммоля **Iа—г** и 3 ммолей $R'COCH_2COR''$ нагревают при 120—160° до прекращения вспенивания, продукт растирают с $CH_3OH$ и отделяют следующие **IX** (указаны R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °С): H, $CH_3$, $CH_3$, 71,4, 110 (из $CH_3OH$); H, $C_2H_5$, $C_2H_5$, 80, 64 (из водн. $CH_3OH$); H, $CH_3$, $CH_2C_6H_5$, 76, 127 (из $CH_3OH$); H, $CH_3$, $C_6H_5$, 95, 129 (из сп.); H, $C_2H_5$, $C_6H_5$, 66, 96 (из $CH_3OH$); H, $C_3H_7$, $C_6H_5$, 70, 72 (из $CH_3OH$); H, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 90, 142 (из $CH_3OH$); $CH_3$, $C_2H_5$, $C_6H_5$, 40, 94 (из водн. $CH_3OH$); $CH_3$, $C_3H_7$, $C_6H_5$, 63, 82 (из водн. $CH_3OH$); $C_6H_5$, $CH_3$, $CH_2C_6H_5$, 62, 116 (из водн. $CH_3OH$); $C_6H_5$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 76,4, 134 (из сп.); $CH(CH_3)_2$, $CH_3$, $CH_3$, 71, 64 (из водн. $CH_3OH$). К р-ру 2,5 ммоля **I** в 5 *мл* спирта добавляют 3 ммоля β-дикетона, кипятят 30 мин., отгоняют летучие в-ва, остаток растирают с $CH_3OH$ и получают следующие **IX**: $CH_3$, $CH_3$, $CH_3$, 74, 117 (из $CH_3OH$); $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, 65, т. кип. 165—167°/3 *мм*, —; $CH_3$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 85, 135 (из $CH_3OH$); $C_6H_5$, $CH_3$, $CH_3$, 70, 115 (из $CH_3OH$); $C_6H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, 57, 98 (из водн. $CH_3OH$). 2,5 ммоля **Iг** и 3 ммоля β-дикетона нагревают 5 мин. при 140—150° и получают следующие **X** (приведены R, R′, выход в %, т. пл. в °С): $CH(CH_3)(C_2H_5)$, $CH_3$, 74, 145 (из $CH_3OH$); $CH(CH_3)(C_2H_5)$, $CH_3$, 38, 145 (из $CH_3OH$); $CH(CH_3)(C_2H_5)$, $C_2H_5$, 26, 123 (из *н*-$C_6H_{14}$). Смесь 0,38 *г* **Iб** и 0,38 *г* $CH_3COCH_2COCH_3$ нагревают 1 час при 150—250°, продукт смешивают с петр. эфиром и отделяют 0,48 *г* 1-(3-R′-хиноксалинил-2)-3,6-диметил-4-гидропиридазина (**XVIII** R′ = $CH_3$),

т. пл. 203° (из водн. сп.). Аналогично из **Iв, г** получают **XVIII** ($R' = C_2H_5$), т. пл. 184°, и **XVIII** [$R' = CH(CH_3)(C_2H_5)$], т. пл. 142°. К холодному р-ру 2,5 ммоля Iа—в в 14 *мл* 12%-ной $CH_3COOH$ приливают по каплям р-р 2,6 ммоля $NaNO_2$ в 2 *мл* воды, выдерживают 1 час при ~20° и отделяют (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): **XIа**, 93, 198; **б**, 92, 151; **в**, 93, 170 (все из $CH_3OH$). Сообщение I см. РЖХим, 1958, № 1, 1342.

М. Карапетян

**6Ж233. Восстановление 3-оксихиноксалинкарбоновой-2 кислоты и ее производных с дитионитом натрия.** Habib M. S., Rees C. W. The reduction of 3-hydroxyquinoxaline-2-carboxylic acid and derivatives with sodium dithionite. «J. Chem. Soc.», 1960, Aug., 3384—3386 (англ.).—3-оксихиноксалинкарбоновая-2 к-та (**I**) восстанавливается р-ром $Na_2S_2O_4$ в 1,2-дигидро-**I** (**II**); гидрат, т. пл. 152° (разл.). Анилид **I**, т. пл. 340—343° (разл.); в тех же условиях дает анилид **II**, т. пл. 208°, быстро окисляющийся на воздухе в исходный анилид I; 1,4-диокись N-метиланилида хиноксалинкарбоновой-2 к-ты и 1-окись N-метиланилида 3,4-дигидро-4-метил-3-кетопиразинкарбоновой-2 к-ты восстанавливаются в неокисленные N-метиланилиды соответствующих к-т, т. пл. 128 и 188°. Анилид, N-метиланилид и 1-окись N,N-дифениламида 3,4-дигидро-4-метил-3-кетохиноксалинкарбоновой-2 к-ты (**III** к-та) восстанавливаются в соответствующие 1,2,3,4-тетрагидропроизводные, т. пл. 161, 188 и 179°. Замена оксигруппы на $NH_2$ в **I** и аналогичных соединениях приводит к соединениям, не восстанавливающимся $Na_2S_2O_4$. Эти результаты, так же как и результаты предыдущих исследований (см. РЖХим, 1960, № 5, 17725), подтверждают электрофильный характер $C_2$ в некоторых из исследованных соединений. 2 *г* амида **III** кипятят ~13 час. с 15 *мл* анилина, р-р выливают в избыток 2 н. HCl и отделяют анилид **III**, выход 67%, т. пл. 193—195°. 3,9 *мл* фенилфосфазоанилида, 0,64 *мл* $POCl_3$ и 2 *г* 3-аминохиноксалинкарбоновой-2 к-ты (**IV**) в сухом толуоле кипятят 1 час, горячую смесь фильтруют, р-р сгущают и получают анилид **IV**, выход 41%, т. пл. 213° (из сп.). Три-N-метиланилид фосфорной к-ты (из 4,3 *мл* метиланилина и 0,64 *мл* $PCl_3$) и 2 *г* **IV** в 40 *мл* толуола кипятят 20 мин., отгоняют толуол и из остатка извлекают спиртом N-метиланилид **IV**, выход 23%, т. пл. 157° (из воды). 0,2 *г* восстановляемого в-ва и 0,3 *г* $Na_2S_2O_4$ в 10 *мл* 50%-ного спирта кипятят 45 мин., добавляют 0,3 *г* $Na_2S_2O_4$, кипятят еще 45 мин., отгоняют спирт и продукт кристаллизуют из спирта.

М. Карапетян

**6Ж234. Окисление анилида 3-оксихиноксалинкарбоновой-2 кислоты и его N-метилпроизводных.** Habib M. S., Rees C. W. The oxidation of 3-hydroxyquinoxaline-2-carboxyanilide and its N-methyl derivatives. «J. Chem. Soc.», 1960, Aug., 3386—3392 (англ.).—N-R-анилиды 3,4-дигидро-4-R′-3-кетохиноксалинкарбоновой-2 к-ты (**Iа—г**, где **а** $R = R' = CH_3$; **б** $R = R' = H$; **в** $R = CH_3$, $R' = H$; **г** $R = H$, $R' = CH_3$) относятся различно к действию надкислот: при окислении **Iа** надуксусной к-той в среде $CH_3COOH$ (20—40 час., ~65°) образуется его 1-окись; при удалении одной или обеих $CH_3$-групп р-ция протекает без образования N-окисей и с замещением $CONRC_6H_5$-группы на гидроксил; так, из **Iб, в** получается до 80% 2,3-диоксихиноксалина; из **Iг** образуется 60—75% 3,4-дигидро-2-окси-4-метил-3-кетохиноксалина (**II**), т. пл. 286—288°, синтезированного также метилированием 2,3-диоксихиноксалина $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии NaOH. I ($R = CH_3CO$, $R' = CH_3$), т. пл. 254° (из бзл.), полученный ацетилированием **Iг** кипящим $(CH_3CO)_2O$, также окисляется 30%-ной $H_2O_2$ в среде $CH_3COOH$ (72 часа, 55°) в **II**, выход 50%. N-метиланилид 4-ацетил-3,4-дигидро-3-кетохиноксалинкарбоновой-2 к-ты (**III**) окисляется нормально в N-окись **III**, которая с $H_2SO_4$ частично изомеризуется в 4-ацетил-3,4-дигидро-2-(*о*-метиламинофенил)-3- кетохиноксалин (**IV**), а частично гидролизуется в 3-окси-2-*о*-метиламинофенилхиноксалин (**V**). Получены 2 изомерные моноокиси N-метиланилида хиноксалинкарбоновой-2 к-ты (**VI**, **VII** к-та). Обсужден механизм описанных р-ций. К взвеси 3 *г* хлорангидрида 3-окси-**VII** в $C_6H_6$ постепенно приливают 10 *мл* метиланилина в 15 *мл* $C_6H_6$ и вымывают 2 н. HCl **Iв**, выход 71%, т. пл. 242° (из сп.). 0,5 *г* **Iб** и 5 *мл* $CH_3COCl$ кипятят 24 часа и выделяют **III**, выход 86%, т. пл. 216° (из сп.). Смесь 1,2 *г* **III**, 6 *мл* $CH_3COOH$ и 1,2 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ нагревают 60 час. при 55°, добавляя через 20 и 40 час. по 0,6 *мл* $H_2O_2$, отгоняют в вакууме $CH_3COOH$ и из остатка извлекают спиртом 1-окись **III**, выход 47%, т. пл. 216—217° (из бзл.-хлф.). К 2 *мл* конц. $H_2SO_4$ постепенно добавляют N-окись **III**, через 20 мин. при ~20° выливают на лед, нейтрализуют р-ром NaOH, из осадка извлекают бензолом **V**, выход 73%, т. пл. 221—222° [из водн. $HCON(CH_3)_2$]; остаток кристаллизуют из большого кол-ва $C_6H_6$ и получают **IV**, выход 11%, т. пл. 204—205°. Окисляют 0,8 *г* **VI** $H_2O_2$ в среде $CH_3COOH$ (см. выше) и выделяют 4-окись **VI**, выход 65%, т. пл. 150° (из сп.), из которой при действии $PCl_3$ (16 час., ~20°) регенерируется **VI**. 1 *г* анилида **VII** окисляют 40%-ной $CH_3COOH$ (см. выше) и получают 1,4-диокись анилида **VII** (**VIII**), выход 60%, т. пл. 211° [из $HCON(CH_3)_2$]. К 0,2 *г* **VIII** в 2 *мл* $CHCl_3$ добавляют 0,4 *мл* $PCl_3$, выдерживают 16 час. при 20°, выливают на лед, подщелачивают NaOH и извлекают $CHCl_3$ 1-окись анилида **VII**, выход 79%, т. пл. 159° (из сп.). Аналогично из диокиси **VI** получают 1-окись **VI**, т. пл. 198—199°, не изменяющуюся при действии $PCl_3$.

М. Карапетян

**6Ж235. К вопросу циклизации этилового эфира N-цианэтилгликокола.** Буцкус П. Ф. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 6, 1814—1816.—Нагревание этилового эфира (ЭЭ) N-цианэтилгликокола (**I**) в $C_6H_6$ в присутствии $C_2H_5ONa$ или без р-рителя и $C_2H_5ONa$ приводит не к 3-цианпирролидону-4 (см. Cocker W. и др., J. Chem. Soc., 1952, 1182), а к N,N′-дицианэтил-2,5-дикетопиперазину (**II**). При гидролизе **II** и этерификации продукта описанным ранее методом (см. РЖХим, 1955, № 10, 18881) получен ЭЭ N-карбэтоксиэтилгликокола, т. кип. 249—251°/760 *мм* (разл.), 135—137°/9—10 *мм*, $n^{25}D$ 1,436; хлоргидрат, т. пл. 84—86°. Кипячение (20 час.) 2,5 *г* **II** с 9,3 *г* анилина и 1 *г* KOH [или 6*г* $N(C_2H_5)_3$] в 150 *мл* воды приводит к перецианэтилированию с образованием β-фениламинопропионитрила, т. пл. 48—49°. 10 *г* **I** нагревают 14 дней при 110—120°, продукт обрабатывают 20 *мл* спирта, выдерживают при 0° и получают **II**, выход 20%, т. пл. 166°.

Д. Витковский

**6Ж236. Ароматические и псевдоароматические небензеноидные системы. II. Исследование 1,2-диаза-3,5,7-циклооктатриеновой системы.** Allinger Norman L., Youngdale Gilbert A. Aromatic and pseudoaromatic nonbenzenoids systems. II. Studies directed toward the 1,2-diaza-3,5,7-cyclooctatriene system. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 9, 1509—1511 (англ.).—Конденсацией *о*-фенилендиацетофенона (**Iа**) и *о*-ксилен-ди-(2,4-ксилил)-кетона (**Iб**) с $N_2H_4$ синтезированы 3,8-дифенил- и 3,8-ди-(2,4-ксилил)-1,2-диаза-5,6-бензо-2,5,8-циклооктатриены (**IIа, б**), для которых подсчитана энергия резонанса 2,99 и 4,76 β соответственно. Соединения **IIа, б** не удалось изомеризовать нагреванием с Pd/C в ксилоле в соответствующие 3,8-диарил-1,2-диаза-3,5,7-циклооктатриены, что объясняется не полностью ароматич. характером этих соединений. Смесь 70 *г* *о*-фенилендиацетонитрила и 0,7 *л* 6 н. HCl кипятят до растворения в-ва, отгоняют 0,5 *л* р-рителя и по охлаждении отделяют *о*-фенилендиуксусную к-ту (**III**), выход 93%, т. пл. 149—150° (из воды). 10 *г* **III** и 15,3 *г* $SOCl_2$ нагревают 6 час. при 70°, отгоняют $SOCl_2$, продукт растворяют в 30 *мл* $C_6H_6$, р-р постепенно приливают к 16 *г* $AlCl_3$ в 80 *мл* $C_6H_6$, размешивают 2 часа, выливают в смесь льда и HCl и из бензольного слоя выделяют **Iа**, выход 74%, т. пл. 181,5—182° (из бзл.). В одном из аналогичных опытов авторами вме-

сто Ia получен 2-фенил-3-бензоилинден, выход 40%, т пл. 164—166° (из диоксана). Аналогично синтезируют **Iб**, выход 35%, т. пл. 81—82° (из петр. эф.). 6,28 *г* **Ia** в 110 *мл* $HCON(CH_3)_2$ смешивают с теплым р-ром 2,26 *г* бромгидрата гидразина в 70 *мл* $HCON(CH_3)_2$, выдерживают 2 дня, приливают 0,4 *л* абс. спирта, полученный р-р вливают в течение 24 час. в 1 ,5 *л* абс. спирта, содержащего 60 *мл* пиридина, кипятят 3 дня, сгущают до 300 *мл*, выливают в ледяную воду и отделяют 6 *г* **IIa**, т. пл 157,5—158,5° (из водн. ацетона), и немного неисследованного в-ва, т. пл. 244—244,5°. К горячему р-ру 9 *г* $N_2H_4 \cdot 2HCl$ в 32 *мл* воды и 45 *мл* спирта приливают р-р 18 *г* $CH_3COOK$ в 68 *мл* кипящего спирта, смесь охлаждают, фильтруют, р-р вливают в суспензию 10 *г* **Iб** в 320 *мл* спирта, кипятят 6 час., отгоняют половину р-рителя, остаток разбавляют водой, продукт извлекают эфиром, растворяют в $C_6H_6$, хроматографируют на $Al_2O_3$ и вымывают **IIб**, выход 14%, т. пл. 158—159° (из эф.-гексана). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 9, 34866. М. Карапетян

**6Ж237. О гидролизе цианурхлорида.** Matsui Koji, Sakamoto Ichiji. Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1960, **18**, № 3, 175—183 (японск.; рез. англ.).—Гидролиз цианурхлорида (I) в присутствии избытка щел. агентов ($Na_2CO_3$, $NaHCO_3$, $CaCO_3$ или ZnO) в водн. р-рах или водно-ацетоновых р-рах (в случае $CaCO_3$) при т-ре 0—35° приводит к 2,4-дихлор-6-окси-*симм*-триазину (**II**) в виде Na-соли. **II** устойчив в щел. р-рах до 80°, что объяснено существованием **II** в форме аниона, что сильно дезактивирует оставшиеся атомы Cl. **II** получают также при гидролизе I в присутствии избытка NaOH при 0—5°, при 20° образуется 2-хлор-4,6-диокси-*симм*-триазин (**III**) в виде Na-соли, устойчивость **III** в щел. р-рах объяснена теми же причинами, что и устойчивость **II**. В-ва **II** и **III** имеют различную растворимость в щелочах, их можно разделить и определить в смеси. При обработке **II** метанольным р-ром NaOH получают O,O-диметилциануровую к-ту (**IV**). Кислотный гидролиз I (водно-ацетоновый р-р и разб. HCl, 9 : 1, при 15° проходит медленно до циануровой к-ты (**V**), что объяснено неустойчивостью **II** и **III** в кислой среде и легким разложением их до **V**. Смесь 0,1 моля **I** и 100—250 *мл* р-ра $NaHCO_3$ (0,22—0,25 моля $NaHCO_3$) перемешивают при 35°, получают 18—19 *г* Na-соли **II** (после высушивания над $P_2O_5$ при 110°). К 0,1 моля **I** в 50—100 *мл* ледяной воды при 0—5° добавляют по каплям 100 *мл* р-ра NaOH (0,21 моль NaOH), перемешивают при ~20° до окончания р-ции, получают Na-соль **II**; аналогично, но при проведении р-ции при 35—40° и использовании р-ра 0,4—0,5 моля NaOH, получают Na-соль **III**, выход 12—13 *г* (после высушивания при 110° над $P_2O_5$). При р-ции **II** или **III** с анилином (перемешивание слабоподкисленного р-ра **II** или **III** с анилином при ~20°, затем 1 час при нагревании при ~100°) получают соответствующие анилинопроизводные (приведены данные определения C, H, N). Смесь 4,2 *г* Na-соли **II**, 30 *мл* метанола и 3 *г* NaOH кипятят 3 часа, получают 1,6 *г* **IV**, т. пл. 179—180° (из $CH_3OH$). Л. Яновская

**6Ж238. N-винилтетразолы.** Finnegan William G., Henry Ronald A. N-vinyltetrazoles. «J. Organ. Chem.», 1959, **24**, № 10, 1565—1567 (англ.).—Описан синтез и полимеризация 5-R-1-винилтетразола (**Ia—б**; везде **a** R = H, **б** R = $NH_2$), 5-R-2-винилтетразола (**IIa—б**) и 1- и 2-аллилтетразолов (**III, IV**). Из тетразола и $ClCH_2CH_2OH$ получают смесь 5-R-1-(β-оксиэтил)-тетразола (**VIa—б**) и 5-R-2-(β-оксиэтил)-тетразола (**VIIa—б**), которую переводят в 5-R-1-(β-хлорэтил)-тетразол (**VIIIa—б**) и 5-R-2-(β-хлорэтил)-тетразол (**IXa—б**), последние с KOH в $CH_3OH$ дают **I** и **II**. Прямым алкилированием Na-соли **V** получают **III** и **IV**. При полимеризации **I** и **II** образуются нерастворимые и неплавкие гомополимеры, свежеосажденные полимеры при растворении быстро образуют студень. **III** и **IV** дают сополимеры со стиролом и метилметакрилатом. Улучшен выход **V** (см. РЖХим, 1955, № 4, 5640) до 98% путем непрерывной экстракции в-ва этилацетатом прямо из р-ра при pH 3,5. Суспензию 2 моля **V** в 300 *мл* воды нейтрализуют (по фенолфталеину) NaOH в 300 *мл* воды, нагревают до кипения, прибавляют 15 мин. 2,5 моля 2-хлорэтанола, кипятят 18 час., упаривают в вакууме при ~100° и экстрагируют кипящим ацетоном (1 × 300 *мл* и 3 × 100 *мл*) 236 *г* смеси **VIa** и **VIIa**, которую взбалтывают в 250 *мл* $CHCl_3$, прибавляют по каплям при < 20° 2,5 моля $SOCl_2$, размешивают без охлаждения 24 часа, кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, охлаждают, обрабатывают 100 *г* льда и экстрагируют $CHCl_3$ 265 *г* смеси **VIIIa** и **IXa**. Эту смесь и 1 *г* гидрохинона растворяют в 200 *мл* $CH_3OH$, при кипячении прибавляют 1 час 2 моля KOH в 500 *мл* $CH_3OH$, кипятят 30 мин., отгоняют $CH_3OH$, охлаждают, экстрагируют $CH_2Cl_2$ (3 × 100 *мл*), добавляют к вытяжке 1 *г* гидрохинона и перегонкой выделяют **IIa**, выход 20,1%, т. кип. 66—68°/60 *мм*, $n^{20}D$ 1,4850, $d_4^{20}$ 1,13 (капля в-ва детонирует при падении), и **Ia**, выход 36,8%, т. кип. 94°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5000, $d_4^{20}$ 1,18. Из перегнанного **IXa** (выход 30,7%, т. кип. 76°/1 *мм*) получают **IIa** с выходом 70%. 13,25 *г* **IXa** и 13,8 *г* $K_2CO_3$ в 50 *мл* $CH_3OH$ гидрируют 18 час. при ~3,5 *ат* с 0,2 *г* 5%-ного Pd/C и 1 *мл* водн. 5%-ного $PdCl_2$ и выделяют 2-этил-**V**, выход 65,6%, т. кип. 72°/37 *мм*, $n^{25}D$ 1,4366, $d_4^{25}$ 1,07. К 150 *мл* $SOCl_2$ прибавляют (< 20°) 45,4 *г* **VIб**, кипятят 4 часа и выделяют **VIIIб**, выход 75,7%, т. пл. 150—151,5° (из воды с углем). Аналогично из **VIIб** получают **IXб**, выход 61,8%, т. пл. 51—52° (из бзл.). К кипящему р-ру 39,79 *г* **VIIIб** и 0,1 *г* гидрохинона в 150 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 30 мин. р-р 18 *г* 85%-ного KOH в 100 *мл* $CH_3OH$, кипятят 1 час, при ~20° отделяют KCl, фильтрат упаривают в вакууме и получают **Iб**, выход 86,8%, т. пл. 157—158° (из воды), который при гидрировании в лед. $CH_3COOH$ при ~3,5 *ат* над Pt (из $PtO_2$) дает 1-этил-5-аминотетразол, выход 97,7%. Аналогично **Iб** из **IXб** получают **IIб** (экстракция $CH_2Cl_2$), выход 77,7%, т. кип. 75—77°/0,8 *мм*, т. пл. 47—49° (из $CCl_4$). К кипящей смеси 70 *г* **V** в 400 *мл* спирта, предварительно нейтрализованный (по фенолфталеину) 50%-ным р-ром NaOH, прибавляют 10 мин. аллилбромид, кипятят ~12 час., отгоняют спирт, экстрагируют $C_6H_6$ и перегонкой выделяют **IV**, выход 28,96%, т. кип. 80—81°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4670, $d_4^{20}$ 1,08, и **III**, выход 37,36%, т. кип. 101°/1 *мм*. 5,55 *г* **Iб** и 9,5 *г* $C_6H_5SO_3CH_3$ нагревают до начала р-ции (~100°, разогревание до 165°), растворяют в 50 *мл* $CH_3OH$, прибавляют р-р 3,62 *г* KOH в 25 *мл* $CH_3OH$, выпаривают досуха и экстрагируют $CHCl_3$ масло, которое подкисляют 5 *мл* конц. HCl и упаривают в вакууме при ~100°, выход хлоргидрата 1-винил-4-метил-5-иминотетразола 31,7%, т. пл. 214—215° (разл.; из 98%-ного *изо*-$C_3H_7OH$). Б. Дубинин

**6Ж239. Химия противомолевых агентов трифенилметанового типа.** Farrar W. V. Chemistry of triphenylmethane-type mothproofing agents. «J. Appl. Chem.», 1960, **10**, № 5, 207—213 (англ.).—В связи с светочувствительностью соединений типа эуланов — 2-$NaSO_3$-4-$RC_6H_3CH(C_6H_2OH$-2-$Cl_2$-3,5$)_2$ (**Ia—б, где a** R = H, **б** R = Cl), вызванной наличием фенольных гидроксилов, сделаны попытки избежать этот недостаток, сохраняя биологич. активность в-в путем блокирования HO-группы (метилирование, ацилирование) или циклизацией в гетероциклич. соединения с участием HO-группы. Предварительные опыты проведены с модельным в-вом $C_6H_5CH(C_6H_2OH$-2-$Cl_2$-3,5$)_2$ (**II**), из которого получены гетероциклы [**IIIa—д**, где R = R′ = H; **a** X = O, **б** X = $OCH_2O$, **в** X = $OP(OOC_6H_5)O$, **г** X = OS(=O)O, **д** X = $OCH_2CH_2O$]. Из **Iб** и $CH_2Cl_2$ удалось получить в-во (**IV**) (X = $OCH_2O$, R = Cl, R′ = $SO_2ONa$) (**IVa**). При р-ции I с $POCl_3$ образуются семичленные сульто-

ны (**Va—б**, где **а** R = H, **б** R = Cl), которые гидролизуются р-ром $Na_2CO_3$ в соответствующие 2-$NaSO_3$-4-$RC_6H_3C(OH)(C_6H_2OH$-2-$Cl_2$-3,5$)_2$ (**VIа—б**). Строение **VI** подтверждается восстановлением бисульфитом в **I**. При подкислении **VIа—б** образующаяся к-та циклизуется с выделением воды, вероятно, из $HOSO_2$-группы и алифатич. гидроксила в пятичленный сультон (**VIIа—б**) соответственно. К смеси 32 *г* Na-соли бензальдегидсульфо-2 к-ты (**VIII**), 140 *г* 25%-ного олеума и 170 *г* 100%-ной $H_2SO_4$ добавляют 3 часа при 0° 30 *г* 2,4,5-трихлорфенола (**IX**), размешивают 17 час. при 20—25°, нагревают 2 часа при 80°, прибавляют смесь 370 *г* $H_2SO_4$ и 110 *г* воды и получают 25 *г* циклич. сультона S-диокиси 3-(2-окси-3,5,6-трихлорфенил)-2,1,3-бензоксатиола, т. пл. 233° (разл.; из $CH_3COOH$). 21 *г* **VIII**, 41 *г* 2,4,6-трихлорфенола и 200 *г* 100%-ной $H_2SO_4$

III, IV

V

размешивают 24 часа при 100—110°, разбавляют водой, отгоняют с паром 21,5 *г* исходного фенола, в остатке S-диоксись 3-(3-окси-2,4,6-трихлорфенил)-2,1,3-бензоксатиола, т. пл. 243—244° (из $CH_3COOH$). 5 *г* дифенилдихлорметана и 10 *г* **IX** медленно нагревают до 250°, растирают с холодным $CH_3OH$ и отделяют $(C_6H_5)_2C$-$(OC_6H_2Cl_2$-2,4-R-5$)_2$ (**X**) (R = Cl), выход 6 *г*, т. пл. 228° (из ацетона). Аналогично из 2,4-дихлорфенола (**XI**) получают **X** (R = H), т. пл. 176—177° (из водн. ацетона). 10 *г* **XI** и 5 *г* бензилиденхлорида медленно нагревают до 250°, отгоняют с паром избыток **XI**, остаток экстрагируют разб. NaOH и при подкислении щел. р-ра получают 1 *г* $C_6H_5CH(C_6HOH$-2-$Cl_2$-3,5-R-6$)_2$ (**XII**) (R = = H), т. пл. 178—179°, который более удобно получать из $C_6H_5CHO$ и соответствующего фенола. Нерастворимый в щелочи продукт состоит главным образом из 2,4-дихлорфенилового эфира бензойной к-ты, т. пл. 92°. Получить подобным путем из **IX** биологически интересный **XII** (R = Cl) не удалось, видимо, из-за стерич. препятствий; вместо его образуется 0,2 *г* нерастворимого в щелочи в-ва, вероятно, α-(2-окси-3,5,6-трихлорфенил)-α-хлортолуола, т. пл. 208—210° (из петр. эф.). К смеси 50 *г* **Iб**, 10 *г* NaOH и 1 *л* воды прибавляют при 20—25° 20 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, размешивают 2 часа и экстрагируют $C_6H_6$ 33 *г* кристаллич. диметил-**Iб**, который с избытком $POCl_3$ (100°, 1 час) дает 2-$ClSO_2$-4-$ClC_6H_3CH(C_6H_2OCH_3$-2-$Cl_2$-3,5$)_2$, т. пл. 130° (из петр. эф.). Смешивают 20 *г* **Iб** с 40 *мл* $CH_3COCl$ и после экзотермич. р-ции кипятят 1 час, фильтрат упаривают и водой осаждают 12 *г* диацетил-**Iб**, призмы (из $CH_3COOH$), которые с $POCl_3$ образуют 2-$ClSO_2$-4-$ClC_6H_3$-$CH(C_6H_2OCOCH_3$-2-$Cl_2$-3,5$)_2$, т. пл. 177—178° (из бзл.-петр. эф.). 25 *г* 4-хлор-**VIII**, 40 *г* 1,2,4-трихлорбензола и 200 *г* 100%-ной $H_2SO_4$ нагревают 24 часа при 120°, разбавляют водой, отгоняют с паром, из остатка высаливают твердое в-во, которое растворяют в горячем спирте, охлаждают, отделяют Na-соль 2,4,5-трихлорбензолсульфокислоты и из маточного р-ра при упаривании получают 8 *г* аморфного осадка 2,4,5-$Cl_3C_6H_2CH$-$(OH)C_6H_3Cl$-4-$SO_3Na$-2, дающего с $POCl_3$ циклич. сультон, т. пл. 230° (из бзл.-петр. эф.). 60 *г* бензальдегида, 190 *г* **XI** и 420 *г* 91%-ной $H_2SO_4$ размешивают (70—75°, 40 час.), отгоняют с паром и отфильтровывают 107 *г* темного осадка, р-р которого в 80 *мл* спирта пропускают через $Al_2O_3$, разбавляют водой и получают сначала смолу, затем 76 *г* **II**, т. пл. 178—180° (из водн. сп.). 48 *г* **XI**, 17 *г* KOH (порошок) и 38 *г* 2,5-дихлорнитробензола нагревают (100°, 20 час.), отгоняют с паром, отделяют 23 *г* 2,4,4′-трихлор-2′-нитродифениловый эфир, т. пл. 85° (из сп.), который восстанавливают Fe и HCl в спирте в амин, и 12 *г* хлоргидрата амина диазотируют в разб. HCl и обрабатывают при 0—5° р-ром 10 *г* $Cu_2Cl_2$ в HCl, нагревают 1 час при 100° и из темного продукта извлекают эфиром 4 *г* 2,4,2′,4′-тетрахлордифенилового эфира, т. пл. 70—72°, который однако не конденсируется с альдегидами. 4,1 *г* **II**, 0,8 *г* NaOH, 2,5 *г* $JCH_2SO_3Na$ и 5 *мл* воды нагревают с отгонкой воды, выдерживают 2 часа при 215—220°, охлаждают, смешивают с 50 *мл* воды, подкисляют HCl, нагревают 3 часа при ~100° и получают 0,4 *г* **IIIа**, т. пл. 158° (из сп.; зеленая флуоресценция). 1 моль производного 2,2′-диоксидифенилметана, 1,25 моля $CH_2J_2$ и большой избыток 5%-ного р-ра NaOH кипятят 16 час. и циклич. метиленовый эфир кристаллизуют, выходы 40—70%. Этим методом получают (перечисляются в-во, т. пл. в °C): **IIIб**, 169—170° (из ацетона): 2,2′-диокси-3,5,6,3′,5′,6′-гексахлордифенилметан, 217 (из $CH_3$-COOH): 2,2′-диокси-1,1′-динафтилметан, 160 (из сп.); **IIIд** (выход 9%), 155 (из водн. ацетона). 5 *г* 2,2′-диокси-1,1-динафтилметана и 10 *мл* $C_5H_5N$ в 100 *мл* $C_6H_6$ обрабатывают фосгеном до прекращения экзотермич р-ции, перегоняют с паром, продукт растирают с $CH_3$-OH и получают 0,6 *г* циклич. карбоната, т. пл. 234—235° (из ацетона). Провести р-цию **II** с $COCl_2$ не удалось. 5 *г* **II** в 100 *мл* $C_6H_6$ обрабатывают последовательно 2,5 *мл* феноксифосфорилдихлорида и 2 *мл* $C_5H_5N$, выдерживают 1,5 часа при 35—40°, экстрагируют водой, органич. слой упаривают досуха и получают 3,5 *г* **IIIв**, т. пл. 240—242° (из ацетона). К 4 *г* **II** в 60 *мл* $C_6H_6$ прибавляют 2 *мл* $C_5H_5N$ и затем 1 *мл* $SOCl_2$, кипятят 10 мин. и аналогично **IIIв** выделяют **IIIг**, т. пл. 178—179° (из петр. эф.). 120 *г* **Iб**, 25 *г* NaOH, 1100 *мл* воды и 25 *мл* $CH_2Cl_2$ нагревают в автоклаве (130°, 10 час.) и получают 102—107 *г* **IVа**, который с $POCl_3$ (100°, 1 час) дает **IV** (X = $OCH_2O$, R = Cl, R′ = = $SO_2Cl$), т. пл. 198° (из бзл.-петр. эф.). 100 *г* **Iб** и 150 *мл* $POCl_3$ после экзотермич. р-ции нагревают 1 час при 100°, прибавляют лед и из осадка горячим $C_6H_6$ извлекают 76 *г* **Vб**, т. пл. 190°. Аналогично из **Iа** получают **Vа**, т. пл. 106° (сольват; из бзл.); после сушки при 100° т. пл. 180—181°. 70 *г* **Vб** и 30 *г* $Na_2CO_3$ в 30 *мл* воды размешивают 2 часа при 100° и через ~12 час отделяют тригидрат **VIб**, выход 20 *г*, кристаллы (из воды). Аналогично из **Vа** получают дигидрат **VIа**. Эти гидраты при подкислении переходят в тригидрат **VIIб**, т. пл. ~255—265° (разл.; из 1,2,4-трихлорбензола), и тетрагидрат **VIIа**, т. пл. 235—240° (разл.) соответственно. К 50 *мл* $ClSO_2OH$ порциями прибавляют 20 *г* **Iб**, нагревают 1 час при 100°, разлагают льдом, осадок сушат, обрабатывают холодным $C_6H_6$, к р-ру прибавляют петр. эфир и из фильтрата через несколько дней выпадает ~1 *г* в-ва $C_{19}H_9O_4Cl_5S$, т. пл. 231—233° (разл.; из бзл.-петр. эф.), строение которого обсуждается.

Б. Дубинин

**6Ж240. α-Дифенилилэтилацетамино-β- арилакриловые кислоты с потенциальной холеретической и гипохолестеролемической активностью.** Turbanti L., Di Paco G. F. Acidi α-difenililetilacetamino-β-arilacrilici a presunta azione coleretica e ipocolesterolemica. «Farmaco. Ed. scient.», 1960, **15**, № 6, 406—413 (итал.; рез. англ.).—Конденсацией *n*-$C_6H_5C_6H_4CH(C_2H_5)COCl$ (I) и $H_2NCH_2COOC_2H_5$ (II) получен аминоэфир *n*-$C_6H_5C_6H_4$-$CH(C_2H_5)CONHCH_2COOC_2H_5$ (**III**), гидролизованный в соответствующую к-ту (**IV**), превращенную взаимодействием с ArCHO в присутствии $(CHCO)_2O$ и $CH_3COONa$ в 2-дифенилилэтилметил-4-(R-бензилиден)-оксазолоны-5 [**Va—к**, где **а** R = H, **б** R = 2-$CH_3COO$, **в** R = 3-$CH_3$-COO, **г**, R = 4-$CH_3COO$, **д** R = 2-$CH_3O$, **е** R = 3-$CH_3O$, **ж** R = 4-$CH_3O$, **з** R = 2,4-$(CH_3O)_2$, **и** R = 3,4-метилендиокси, **к** R = 3-$CH_3O$-4-$CH_3COO$]; действием щелочи **Va—к** гидролизованы в производные коричной к-ты

*n*-$C_6H_5C_6H_4CH(C_2H_5)CONHC(COOH)=CHR$ [**VIa—к**, где **а** R = $C_6H_5$, **б** R = 2-$HOC_6H_4$, **в** R = 3-$HOC_6H_4$, **г** R = = 4-$HOC_6H_4$, **д** R = 2-$CH_3OC_6H_4$, **е** R = 3-$CH_3OC_6H_4$, **ж** R = 4-$CH_3C_6H_4$, **з** R = 2-$(CH_3O)_2C_6H_3$, **и** R = 3,4-метилендиоксифенил, **к** R = 3-$CH_3O$-4-$HOC_6H_3$]. Предварительное биологич. исследование показывает, что **VIг, ж, к,** обладают холеретич. активностью. К охлаждаемому р-ру 0,2 моля хлоргидрата **II** и 0,4 моля $NaHCO_3$ в 40 *мл* воды постепенно приливают р-р 0,2 моля **I** в 0,5 *л* ацетона, размешивают 4 часа при ~20°, затем 4 часа при 60°, отгоняют ацетон, остаток смешивают с водой и отделяют **III**, т. пл. 130° (из сп.-ацетона). Кипятят **III** 12 час., с 10%-ным р-ром $NaHCO_3$ и выделяют **IV**, т. пл. 162° (из бзл.-ацетона); амид, т. пл. 161° (из воды). 6 ммолей **IV**, 6,6 ммоля 2-$HOC_6H_4CHO$, 0,5 *г* $CH_3COONa$ и 2 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 2 часа при 100° и по охлаждении отделяют **Vб**, т. пл. 128° (из бзл.-сп.). Аналогично синтезируют (здесь и далее указаны в-во и т. пл. в °C): **Va**, 98, **в**, 88; **г**, 165; **д**, 97; **е**, 106; **ж**, 124; **з**, 120; **и**, 125; **к**, 142. 0,3 *г* **Va—к** и 5 *г* 2 н. NaOH нагревают при ~100° до растворения в-ва, разбавляют водой, извлекают эфиром, подкисляют и отделяют: **VIa**, 191; **б**, 177; **в**, 153; **г**, 249; **д**, 170; **е**, 189; **ж**, 240; **з**, 185; **и**, 225; **к**, 210 (все из ацетона-толуола).

Д. Витковский

**6Ж241. К таутомерии 2-аминотиазола. О реакции ацетилирования 2-арил- и 2-алкиламинотиазола.** Лундина И. Б., Постовский И. Я. «Тр. Уральского политехн. ин-та», 1959, сб. 81, 15—35.—В отличие от 2-амино-4-метилтиазола ацетилирование 2-R-амино-4-метилтиазола (**Iа—г**, везде **а** R = $CH_3$, **б** R = $C_6H_5$, **в** R = $C_6H_4Cl$-*n*, **г** R = $C_6H_4OCH_3$-*n*) приводит к образованию 2 изомерных в-в; в чистом $(CH_3CO)_2O$ или в присутствии $CH_3COONa$ получается низкоплавкое в-во, которому на основании УФ-спектра приписано аминотиазольное строение 2-R-(N-ацетил)-амино-4-метилтиазола (**IIа—г**) соответственно. В присутствии конц. $H_2SO_4$ (или безводн. $H_3PO_4$ и безводн. $ZnCl_2$) образуется с меньшим выходом высокоплавкий изомер с иминотиазолиновым строением 2-R-амино-3-ацетил-4-метилтиазолина (**IIIа—г**) соответственно. Показано, что **I**, содержащие в положение 4 вместо $CH_3$-группы H или $C_6H_5$, также дают 2 ряда изомеров, однако другие N-гетероциклич. соединения: 2-фениламино-5-метилтиадиазол, 2-фениламинобензтиазол и 2-фениламинопиридин образуют только одно ацетильное производное. Таким образом получение 2 различных ацетильных производных является специфич. для 2-замещ. аминотиазолов. УФ-спектры ранее полученных 2-иминотиазолов в нейтр. р-рителе и разб. HCl резко отличаются друг от друга (переход в аминоформу с положительным зарядом у кольцевого N), поэтому для выяснения строения **I** и **II** ацетилированием 3-R-4-метил-2-иминотиазолинов (**IVа—г**) получены соединения с заведомым иминостроением 2-N-ацетил-**IV** для сравнения их УФ-спектров со спектрами **I—III** (приведены кривые). Смесь эквимолярных кол-в хлорацетона, $H_2NCSNHR$ и воды кипятят 2 часа (в случае $H_2NCSNH$-$CH_3$ нагревают при ~100°), охлаждают, нейтрализуют 30%-ным NaOH (по фенолфталеину) и отфильтровывают **I** (всюду перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °C): **Iа**, 78, 71—72; **б**, ~100, 115—116; **в**, 89, 143—143,5; **г**, 84, 99—100,5. Конденсацией $C_6H_5NHCSNH_2$ с хлорированным спиртом (*d* 1,025) в воде получают 2-фениламинотиазол (**V**), выход 72%, т. пл. 122—123°. Сплавлением бромгидрата 2-амино-4-фенилтиазола с анилином получают 4-фенил-**V**, выход 71%, т. пл. 137—138°. Смесь **I**, безводн. $CH_3COONa$ (0,2 *г* на 1 *г* **I**) и 5-кратного избытка $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1,5—2 часа, немного охлаждают, выливают на лед и отделяют **II: а**, 60,4, 109—110 (из воды); **б**, 81,9, 115—117 (из разб. $CH_3COOH$, 1 : 2); **в**, 73,0, 129—131 (из сп.); **г**, 90,4, 125—127. Так же получают 2-N-ацетил-**V**, выход 61,9%, т. пл. 100—102° (из воды) и 2-N-ацетил-4-фенил-**V**, выход 79,8%, т. пл. 132—133°. Смесь **I**, избытка $(CH_3CO)_2O$ и конц. $H_2SO_4$ (4 капли на 1 *г* **I**) кипятят 2,5—3,5 часа, охлаждают, выливают на лед, нейтрализуют р-ром $Na_2CO_3$ и получают неочищ. **III: а**, 57,3, 141—142 (из воды); **б**, 68,4, 174—174,5 (из сп.); **в**, 61,8, 200—202 (из сп.); **г**, 42,1, 146—147 (из сп.). Аналогично из **V** получают 2-фенилимино-3-ацетилтиазолин (**VI**), выход 49,6, т. пл. 215—216,5° (из сп.), и из 4-фенил-**V** синтезируют 4-фенил-**VI**, выход 57,1%, т. пл. 172—174°. Р-р эквимолярных кол-в $RNHCSNH_2$ и хлорацетона в спирте и конц. HCl (~1 *мл* на 0,01 моля тиомочевины) кипятят 45 мин., охлаждают и отделяют хлоргидрат **IV: а**, —, —; **б**, 84, 80; **в**, 77,0, 113—114; **г**, 80,0, 144—145. Выделенное из соли основание **IV** в избытке $(CH_3CO)_2O$ кипятят 10—15 мин., выливают на лед и отделяют 2-N-ацетил-**IV: а** (получен метилированием 2-ацетамидо-4-метилтиазола $(CH_3)_2SO_4$ в щел. среде), 44, 113 (из бзл.); **б**, 85, 181—182 (из разб. $CH_3COOH$), 1 : 3); **в**, 68,0, 172—172,5 (из сп.); **г**, 84,0, 209—211 (из сп.).

Б. Дубинин

**6Ж242. О некоторых комплексообразователях из ряда тиазола.** Braun H. A., Kühne H. Prijs B. Über einige Komplexbildner aus der Thiazolreihe. «Helv. chim. acta», 1960, 43, № 3, 659—664 (нем.; рез. англ.).—Для сравнения с бипиридилом синтезирован ряд соединений с возможными металлокомплексообразующими свойствами, имеющих 2 или 4 основные группы, часть которых представляет азот тиазолового ядра, а другая часть имеет алифатич. характер (см. РЖХим, 1958, № 2, 4662). Образование комплекса с $Cu^{2+}$ для 2-метиламинометил-4-(*n*-R-фенил)-тиазолов (**I**), где R = Cl или $CH_3O$, доказано без колич. оценки спектрофотометрически в разб. спирте при pH 5. К 44 *г* этилендиамина в 94 *мл* воды прибавляют при охлаждении льдом по каплям одновременно из 2 воронок 50 *г* HCN и р-р 1,14 *г* $Ca(CN)_2$ в 12,5 *мл* воды, размешивают 30 мин., насыщают NaCl и экстрагируют 5 дней эфиром $(NC$-$CH_2NHCH_2—)_2$, выход 57,5%, коричневое масло, которое с $(CH_3CO)_2O$ (~100°, 2 часа) дает при охлаждении N,N′-диацетильное производное (**II**), выход 84,5%, т. пл. 169—171° (из абс. $CH_3OH$). В еще горячий р-р 1 *г* **II** в 100 *мл* абс. спирта прибавляют 2—3 *мл* триэтиламина, пропускают ~3 часа $H_2S$ и получают $[H_2NSCCH_2N(COCH_3)CH_2—]_2$, выход 61,5%, т. разл. 214—218°, 0,9 *г* которого, 0,96 *г* *n*-хлорфенацилбромида в 50 *мл* спирта и 2—3 капли $C_5H_5N$ кипятят 2 часа и отделяют N,N′-диацетил-N,N′-ди-[4-*n*-R-фенилтиазолил-2-метил)-этилендиамин (**III**), где R = Cl (**IIIа**), выход 65%, т. пл. 206—208° (промывают спиртом). Аналогично получают **III** (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C): $CH_3O$, 62,5, 180—183 (из абс. сп.); Br, 79,5, 214—216; $CH_3$, 25,7, 170—172. 0,2 *г* **IIIа** в 5 *мл* конц. HCl и 5 *мл* спирта нагревают 4 часа при 100° и при 0° отделяют дихлоргидрат (ДХГ) N,N′-ди-(4-*n*-R-фенилтиазолил-2-метил)-этилендиамина (**IV**), где R = Cl (**IVа**), выход 92%, т. разл. 248—255° (из абс. сп.), который (0,5 *г*) в 7 мл 20%-ного р-ра $CH_3COONa$ нагревают 3 мин. при 80° и при —5° отфильтровывают основание **IVа**, выход 92%, кристаллы (из абс. сп.). Аналогично получают **IV** (перечисляются R, время нагревания в час., выход в % и т. разл. в °C ДХГ, выход в % и т. пл. в °C основания): $CH_3O$, 3, 89, 252—256° (из абс. сп.), 73, 116—117 (из сп.); Br, 2, 98, 258—264, 77, 145—147 (из сп.); $CH_3$, 2 (0,5 *г* **III**, 2,5 *мл* к-ты и 2,5 *мл* спирта), 80,5, 241—247 (из 50%-ного сп.), —, —. 2 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 25 *мл* абс. спирта насыщают при 0° $H_2S$, добавляют 10 *г* динитрила пиперазиндиуксусной-1,4 к-ты (**V** к-та) и нагревают в автоклаве 12 час. при 70—75°, выход дитиомида **V** 71%, т. разл. 254—259°, который (2,32 *г*) с 5,88 *г* *n*-бромфенацилбромида (**VI**) в 100 *мл* абс. спирта и 2—3 каплями $C_5H_5N$ кипятят 3 часа и получают дибромгидрат (ДБГ) N,N′-ди-[4-(*n*-R-фенил)-тиазолил-2-метил]-пиперазин (**VII**), где R = Br, выход 97%, т. разл. 276—286° (из сп.), который с разб. $NH_4OH$ (1 : 1)

при встряхивании 10 мин. дает основание, выход 54,9%, т. пл. 252—258° (из бзл.). Аналогично получают VII (R = $CH_3O$), выход 91%, т. пл. 214—217° (из бзл.). В р-р 20 *г* нитрила пиперидинуксусной-1 к-ты (**VIII** к-та) в 40 *мл* $C_5H_5N$ пропускают 12 час. при 0° $H_2S$ и ледяной водой осаждают тиоамид **VIII (VIIIa)**, выход 63%, т. пл. 99—100° (из $CH_3OH$). 5 *г* **VIIIa** и 5,8 *г* хлорацетона в 50 *мл* абс. спирта кипятят 14 час., при 0° фильтруют и р-р упаривают в вакууме при т-ре < 50°. Остаток в 20 *мл* 2 н. HCl встряхивают 30 мин. с углем, экстрагируют примеси эфиром, подщелачивают при 0° 2 н. NaOH и извлекают 48 час. эфиром 2-пиперидинометилтиазол (IX), выход 19,4%, т. кип. 95—110°/4 *мм*; пикрат, т. пл. 140—142°. Аналогично из 1,65 *г* **VIIIa** и 2,9 *г* **VI** получают бромгидрат (БГ) 4-*п*-бромфенил-IX, выход 68,5%, т. пл. 262—266° (начинает возгоняться при 215°; из сп.), который с 2 н. NaOH при 80° дает основание, выход 87%, т. пл. 110—111° (из воды-сп., 1 : 10). Также из *п*-метоксифенацилбромида (X) получают БГ 4-*п*-метоксифенил-**IX**, выход 59,5%, т. пл. 240—242°; основание, выход 90%, т. пл. 88—89°. Аналогично конденсируют 1,46 *г* N-ацетилсаркозинтиоамида, получают N-ацетил-**I** (перечисляются компонент, R, выход в %, т. пл. в °C): 2,78 *г* **VI**, Br, 71, 98—101 (из $CH_3OH$); 2,29 *г* **X**, $CH_3O$, 72,6, 114—116 (из воды); 2,33 *г* *п*-хлорфенацилбромида, Cl, —, — (кристаллы в-ва отделяют при —5°). 0,5 *г* N-ацетил-**I** в 8—15 *мл* спирта, содержащего 1,5 *мл* конц. HCl, нагревают 2 часа при 100° и получают хлоргидраты (ХГ) I, которые при недолгом нагревании с 2 н. NaOH переходят в I (перечисляются R, выход в % и т. пл. в °C ХГ I, выход и т. пл. в °C I): Br, 79, 226—228 (из сп.), —, 82—83 (из разб. $CH_3OH$, 1 : 1); $CH_3O$ (0,5 *мл* конц. HCl), 91,3, 207—211 (из сп.), 80,5 (нагревают при 60°), 40—41 (из разб. $CH_3OH$, 1 : 1); Cl, 76, 222—226 (из сп.), 80, 70—72 (из разб. $CH_3OH$, 1 : 1).

Б. Дубинин

**6Ж243. Изучение химиотерапевтических средств против *Mycobacterium tuberculosis*. XVIII.** Taniyama Hyozo, Yasui Bonpei, Aoki Hideo, Uchida Homare. **Синтез и противобактериальная активность 2-салицилиденгидразонотиазолидинонов-4 и родственных соединений (9). XIX.** Taniyama Zyozo, Yasui Bonpei, Takehara Nobue, Uchida Homare. **Синтез и противобактериальная активность некоторых 3-замещенных роданинов.** «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, 79, № 11, 1462—1465; 1465—1468 (японск.; рез. англ.).—*XVIII.* В продолжение прошлой работы (сообщение XVII, см. РЖХим, 1959, № 1, 1332) с целью получения соединений с противотуберкулезной активностью 2-салицилиденгидразонотиазолидинона-4 или его 5-метильного производного, но с большей растворимостью получен ряд производных этих в-в с окси- или метоксигруппами в бензольном кольце типа (I). I, содержащие метильные группы в положениях 4 или 5, имеют противобактериальную активность против штаммов *Mycobacterium tuberculosis* $H_{37}Rv$, Аояма A и BCG. Кипячением 3—5 час. спирт. р-ра эквимолярных кол-в диокси(или метокси)-ацетофенона и семикарбазида в присутствии небольшого кол-ва конц. HCl получены тиосемикарбазоны (II) [даны R, R′, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: OH, H, 67,7, 222; H, OH, 66,7, 282; $CH_3O$, H, 69,2, 186; H, $CH_3O$, 62,6, 190. **II** имеют невысокую активность против различных штаммов *Mycobacterium tuberculosis*. Смесь 0,01 моля, **II**, 0,012 моля $ClCH_2COOC_2H_5$ или $CH_3CHBrCOOC_2H_5$, 0,01 моля кристаллич. $CH_3COONa$ и 100 *мл* спирта кипятят 2—5 час., получают **I** [даны R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °C (из сп. или $CH_3OH$)]: H, OH, H, 65,2, 260,5; $CH_3$, OH, H, 87,9, 243; H, H, OH, 75,4, 272; $CH_3$, H, OH, 69, 239; H, $OCH_3$, H, 57,1, 253; $CH_3$, $OCH_3$, H, 57,2, 197; H, H, $OCH_3$, 61,4, 243; $CH_3$, H, $OCH_3$, 76, 214.

*XIX.* С целью выяснения влияния заместителей в положении 3 на противотуберкулезную активность роданина получают ряд 3-R-роданинов (**III**). **III** (R = = изоникотиноил, α-нафтил, *п*-толил и *п*-метоксифенил) обладают заметной активностью против *Mycobacterium tuberculosis* (штаммы $C_{37}Rv$, $H_2$, Аояма B и BCG). К смеси 10 *мл* конц. $NH_4OH$ и 2,8 *г* $CS_2$ при охлаждении за 10—20 мин. добавляют р-р 0,04 моля амина в 10 *мл* спирта, отделяют кристаллы (если их мало, р-р упаривают в вакууме), промывают эфиром, растворяют в воде, полученный р-р добавляют по каплям к 15 *мл* 2 н. $ClCH_2COONa$ (0,1 моля $ClCH_2COOH$, 10 *мл* воды и 3,5 *г* NaOH в 10 *мл* воды, добавляют $Na_2CO_3$ до pH 8—10, разбавляют водой до 50 *мл*) при 5—10°, постепенно нагревают до 50°, фильтруют, добавляют 1 *мл* конц. HCl, получают **III** [даны R, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: $CH_3$, 20, 5,72; $CH_2COOH$, 14, 148; $CH_2COOC_2H_5$, 15,5, 58; фенил, 46, 192; *п*-толил, 40, 160; *п*-анизил, 32,5, 155; бензил, 53, 83; α-нафтил, 46,5, 168; $NH_2$, 5,8, 92; $HNC_6H_5$, 12, 132. К р-ру 0,01 моля $S{=}C(SCH_2COOH)_2$ в 30 *мл* воды добавляют по каплям 0,01 моля ароматич. амина (или гидразона), добавляют спирт до растворения, кипятят 3—4 часа, получают **III** [даны R, выход в %, т. пл. в °C (из сп. или $CH_3OH$)]: *м*-оксифенил, 22,5, 188; *п*-$H_2NSO_2C_6H_5$, 80,5, 256—260 (разл.); *п*-$H_2NSO_2C_6H_4CH_2$, 78, 164; $C_6H_5CH_2CONH$, 92,8, 178; *п*-$O_2NC_6H_4CH_2CONH$, 85, 192; изоникотиноиламино, 72, 194.

Л. Яновская

**6Ж244. Синтез нового гетероциклического кольца — 1,1-диокись 2,5-дигидро-1,2,4-бензотиадиазепина и промежуточные вещества.** Cignarella Giorgio, Teotino Uberto. Synthesis of a new heterocyclic ring-2,5-dihydro-1,2,4-benzothiadiazepine 1,1-dioxide and its intermediates. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 7, 1594—1596 (англ.).—$(o\text{-}H_2NCOC_6H_4S\text{—})_2$ (I) при действии $Cl_2$ неожиданно образует *о*-цианбензолсульфокислоту (II); хлорангидрид **II** (**III**) с аминами дает *о*-$NCC_6H_4SO_2NHR$ (**IVa—в**, всюду **а** R = H, **б** R = $CH_3$, **в** R = $C_6H_5$), которые устойчивы в нейтр. среде, но изомеризуются щелочами в псевдосахаринимиды (**V**). При гидрировании **IV** над Pd получаются соответствующие *о*-$H_2NCH_2C_6H_4SO_2NHR$ (**VIa—в**). В отличие от **VIб**, **в** конденсация **VIa** с $HC(OC_2H_5)_3$ приводит к 1,1-диокиси 2,5-дигидро-1,2,4-бензотиадиазепина (**VII**), строение которой основывается на гидролизе 20%-ной $H_3PO_4$ в **VIa** и HCOOH и на подобии ИК-спектров **VII** и ранее описанной авторами 2,2-диокиси 1,3-дигидро-2,3,5-бензотиадиазепина. В суспензию 30 *г* **I** в 900 *мл* разб. HCl (1 : 1) пропускают 1—1,5 часа без охлаждения ток $Cl_2$ до образования р-ра, током воздуха вытесняют избыток $Cl_2$, нейтрализуют насыщ. р-ром $Na_2CO_3$ и упаривают в вакууме при 45—50°, осадок сушат в вакууме при 100° и экстрагируют в аппарате Сокслета абс. спиртом (2 × 250 *мл*) 28,6 *г* Na-соли **II**; в ИК-спектре найдена полоса NC-группы, но не $CONH_2$-группы. 10 *г* соли **II** в 25 *мл* $POCl_3$ нагревают 2 часа при 95—100°, охлаждают, выливают на 50 *г* льда, осадок промывают холодным р-ром $NaHCO_3$ и сушат, выход **III** 86,5%, т. пл. 69—69,5° (из эф.). В р-р 8 *г* **III** в 50 *мл* абс. эфира пропускают сухой $NH_3$ при охлаждении водой, не допуская насыщения эфира $NH_3$, осадок немедленно отделяют и растирают с 10 *мл* воды для удаления $NH_4Cl$, выход **IVa** 5,4 *г*, т. пл. 165—167° (из абс. сп.). К 7 *г* **III** в 70 *мл* абс. эфира прибавляют по

каплям при ~0° 51 *мл* 4%-ного р-ра $CH_3NH_2$ в эфире, осадок взбалтывают в 15 *мл* воды и отфильтровывают 3,2 *г* **IVб**, т. пл. 82—84° (из бзл.); упариванием водн. маточного р-ра выделяют еще 1,5 *г* **IVб**. Аналогично из 5 *г* **III** в эфире и 4,55 *г* анилина (прибавление при ~20° и размешивание 15 мин.) получают 6 *г* **IVв**, т. пл. 151—153° (из бзл.). При повторении опыта получения **IVб** с избытком $CH_3NH_2$ получают **V** ($R = CH_3$), т. пл. 165—166° (из воды); ИК-спектр указывает на наличие C=N-группы и отсутствие N≡C-группы. Р-р 6 *г* **IVa** в 300 *мл* абс. спирта встряхивают несколько часов с 1 *г* Pd/C, к фильтрату прибавляют 500 *мл* 4%-ного HCl в абс. эфире и р-р гидрируют 5—6 час. в присутствии 2 *г* 10%-ного Pd/C, фильтруют, упаривают до небольшого объема и получают 4,1 *г* хлоргидрата (ХГ) **VIa**, т. пл. 210—212° (из абс. сп.), который обрабатывают теоретич. кол-вом 2%-ного р-ра $C_2H_5ONa$ в абс. спирте, фильтрат упаривают в вакууме и получают **VIa**, т. пл. 114—115° (из воды). 0,9 *г* **VIa** в 5 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 0,7 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 30 мин. при ~100° и при охлаждении получают N-ацетил-**VIa**, т. пл. 157—158° (из воды). Аналогично из 3,3 *г* **IVб** получают 2,6 *г* ХГ **VIб**, т. пл. 200—202°, и из него 2 *г* **VIб**, т. пл. 120—122° (из 90%-ного сп.); из 3 *г* **IVв** получают 2,2 *г* ХГ **VIв**, т. пл. 176—178°, и из него 1,6 *г* **VIв**, т. пл. 164—165°. 2,4 *г* **VIa** растворяют при умеренном нагревании в 8 *мл* пропиленгликоля, добавляют 8 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$, нагревают 6 час. при 120—130° с отгонкой образующегося спирта и при ~0° отделяют **VII**, выход 51,5%, т. пл. 240—241° (из $CH_3OH$), р*K* 11,2. Б. Д.

6Ж245. **Получение 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола.** Brzozowski Zdzisław. Otrzymywanie 2-amino-5-merkapto-1,3,4-thiodiazolu. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 2, 725—728 (польск.; рез. нем.).—Улучшен описанный ранее (см. РЖХим, 1959, № 11, 38716) метод получения 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола (I), оказавшийся наиболее удобным при сопоставлении с другими методами. Смесь 80 *мл* пиридина, 20 *г* тиосемикарбазида и 26 *мл* $CS_2$ кипятят 7,5 часа, упаривают досуха при 15 *мм*, остаток смешивают с 100 *мл* воды и 50 *мл* 25%-ного $NH_4OH$, нагревают до 60°, подкисляют HCl до pH 9, фильтруют, подкисляют при 50—80° до pH 1—1,5 и по охлаждении отделяют **I**, выход 91%, т. пл. 230—233°. Д. Витковский

6Ж246. **Реакции металлоорганических соединений с солями тяжелых металлов. Сообщение 2. Взаимодействие литийэтила с галогенидами кобальта и титана.** Кропачев В. А., Долгоплоск Б. А., Геллер Н. М., Зеленина М. Н. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 6, 1044—1048.—Реакции между $C_2H_5Li$ (I) и галогенидами Co или Ti не имеют свободнорадикальных стадий, поскольку введение в смесь акцепторов свободных радикалов не влияет на состав продуктов р-ции. Из $CoCl_2$ и **I** в $C_6H_6$ при 20° образуются эквимолярные кол-ва этана и этилена. При взаимодействии $TiCl_4$ с **I** образующийся этилен полимеризуется. Введение в реакционную смесь α-метилстирола (II) снижает общий выход газов, но не влияет на состав и соотношение продуктов р-ции. Приведены таблицы выхода этана, этилена и $C_4H_{10}$ при различных соотношениях галогенидов и I при р-ции в $C_6H_6$, кумоле, метаксилоле, II и диаллиле. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 22, 88642. Ф. Величко

6Ж247. **Обмен анионами между бромистым трифенилсульфонием и литийорганическими соединениями.** Franzen V., Mertz Ch. Anionenaustausch zwischen Triphenylsulfoniumbromid und lithiumorganischen Verbindungen. «Angew. Chem.», 1960, **72**, № 12, 416 (нем.).—При взаимодействии в эфире *н*-$C_4H_9Li$ (I) с $(C_6H_5)_3SBr$ (II) образуются $C_6H_5Li$ (III) и *н*-$C_4H_9S(C_6H_5)_2Br$, который реагирует далее с **I** с образованием $C_4H_{10}$, $CH_2=CHC_2H_5$ и $(C_6H_5)_2S$ **(IV)**. Аналогично из *н*-$C_8H_{17}Li$ и **II** образуются октен-1, **III** и **IV**. Из $CH_3Li$ и **II** образуется полиметилен и $C_6H_6$. Сходным образом $(C_6H_5)_4PBr$ реагирует с $CH_3Li$ с образованием трифенилфосфинметилена. Ф. Величко

6Ж248. **Новый метод получения ртутноорганических соединений.** Eckstein Z., Dahlig W., Hetnarski B., Pasynkiewicz S. Neue Darstellungsmethode organischer Quecksilber — Verbindungen. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, **8**, № 4, 161—164 (нем.; рез. русск.); «Przem. chem.», 1960, **39**, № 4, 225—228 (польск.).—Реакцией $RAlCl_2$, $R_2AlCl$ и $R_3Al$ с $HgCl_2$ получены RHgCl. При применении более устойчивого несамовоспламеняющегося комплекса $C_2H_5AlCl_2 \cdot NaCl$ (I) р-ция с $HgCl_2$ протекает в органич. р-рителях без необходимости в атмосфере инертного газа. В качестве исходного продукта может быть использован как отход от произ-ва катализатора для полимеризации $C_2H_4$ при низком давлении, так и продукт нагревания смеси $RAlCl_2$ и $R_2AlCl$ с $AlCl_3$ с последующим добавлением NaCl. Приведены исходное в-во, выход RHgCl в %: $CH_3AlCl_2$, 79,2; **I**, 91; $(CH_3)_2AlCl$, 79,8; $(C_2H_5)_2AlCl$, 82,5; $(CH_3)_3Al$, 96; $(C_2H_5)_3Al$, 79,7. Из $R_3Al$ и $Hg(OCOCH_3)_2$ получены $RHgOCOCH_3$ (**II** $R = CH_3$) **(IIa)**, выход 73%, т. пл. 125—126°, и **II** ($R = C_2H_5$) **(IIб)**, выход 87,5%, т. пл. 68—70°. Из **IIa—б** и NaCl получены RHgCl с выходами 71,4 и 61,2% из **IIб** и NaBr получен $C_2H_5HgBr$, выход 78,6%, а из **IIб** и $H_2SO_4$ получен $(C_2H_5Hg)_2SO_4$ с выходом 58,7%. Из *n*-$CH_3C_6H_4SO_2N(Na)C_6H_5$ и RHgX (X = Cl, Br, $OCOCH_3$) получены *n*-$CH_3C_6H_4SO_2N(HgR)C_6H_5$ (**III** $R = CH_3$), т. пл. 154—156°, и **III** ($R = C_2H_5$), т. пл. 152—154°. С. Иоффе

6Ж249. **Ртутные производные некоторых *n*-дизамещенных бензола и реакции их с азотной кислотой.** Петрович П. И., Ж. Всес. хим. о-ва (бывш. Хим. наука и пром-сть), 1960, **5**, № 1, 106—107.—При взаимодействии *n*-$Cl_2C_6H_4$ (I) с $Hg(OCOCH_3)_2$ в $CH_3COOH$ при 125° образуется *n*-$Cl_2C_6H_3HgOCOCH_3$ (II), выход 50%, т. пл. 170,5—171° (из сп.), а при более продолжительном нагревании образуется $(2,5\text{-}Cl_2C_6H_3)_2Hg$ (III), т. пл. 236—237° (из ацетона-хлф.). **III** получена также нагреванием **II** в ксилоле или мезитилене при 142—143°. Действием насыщ. р-ра NaCl на р-р **II** в $CH_3OH$ получен *n*-$Cl_2C_6H_3HgCl$, т. пл. 207—207,5°. *n*-$(CH_3)_2C_6H_3HgX$ (X = Cl, $OCOCH_3$) окисляют 2,5 часа при 95° щел. р-ром $KMnO_4$, получают ангидро-2-оксимеркуртерефталевую к-ту (IV), выход 85,3%. Аналогично из 4-$NO_2C_6H_3(CH_3)HgCl$-2 **(V)**, т. пл. 231,5—232° (из ацетона), синтезирована ангидро-2-оксимеркур-4-нитробензойная к-та, выход 75%. **V** получен диазометодом из 4-$NO_2$-2-$NH_2C_6H_3CH_3$. Действием порошка Cu и 25%-ного $NH_4OH$ на р-р **V** в ацетоне синтезирована 2,2'-(4-$NO_2C_6H_3CH_3)_2Hg$, т. пл. 258,2—258,6°. При действии 58%-ной $HNO_3$, содержащей окислы азота, на **II** или на **III** образуется 3,6-$Cl_2$-2,4-$(NO_2)_2C_6HOH$, т. пл. 146,2—147° с примесью *n*-$Cl_2C_6H_3NO_2$. Действием $HNO_3$ на **I** в присутствии $Hg(NO_3)_2$ (140°) получена смесь 2,5-$Cl_2C_6H_3NO_2$, 2,5-$Cl_2$-1,3-$(NO_2)_2C_6H_2$, 2,5-$Cl_2$-1,4-$(NO_2)_2C_6H_2$ и $HgCl_2$. В условиях окислительного нитрования **V** превращается в 2-нитрозо-4-нитротолуол и 2,4-динитротолуол, а **IV** в запаянной трубке превращается в нитротерефталевую к-ту. Ф. Величко

6Ж250. **Исследование органических соединений ртути. Сообщение II. Реакционная способность арилмеркурарилсульфидов.** Leandri Giuseppe, Spinelli Domenico, Monaco Giacinta. Ricerche sui composti organici del mercurio. Nota II. Aspetti reattivi degli aril-mercurio-aril-solfuri. «Ann. chimica», 1960, **50**, № 1-2, 156—164 (итал.).—В развитие исследования (см. сообщение I, РЖХим, 1960, № 18, 73490) найдено, что $XC_6H_4HgSC_6H_4Y$ (I) реагируют с RCOOH с образованием $XC_6H_4HgOCOR$, $Hg(SC_6H_4Y)_2$ (II) и $C_6H_6$. Р-р 2 *г* **I** (X = Y = H) **(Ia)** в 10 *мл* лед. $CH_3COOH$ кипятят 10 мин., отфильтровывают **II** (Y = H), т. пл. 152° (из бзл.), фильтрат упаривают получают $C_6H_5HgOCOCH_3$ (III), т. пл. 150° (из сп.). При ~20° (40 дней) **Ia** реагирует с лед. $CH_3COOH$ на 80%. Аналогично вза-

взаимодействием $C_6H_5HgSCH_2C_6H_5$ с лед. $CH_3COOH$ получен $Hg(SCH_2C_6H_5)_2$, т. пл. 121° (из сп.). Проведены следующие р-ции I с лед. $CH_3COOH$ (перечислены X, Y, т. пл. в °C исходного I и т. пл. в °C полученного II): H, H, 105, 152; H, *o*-$CH_3$, 118, 172; H, *м*-$CH_3$, 151, 128; H, *n*-$CH_3$, 104, 166; H, *o*-Cl, 136, 180; H, *м*-Cl, 145, 186; H, *n*-Cl, 157, 227; H, *n*-Br, 166, 229; H, *o*-$NO_2$, 149, 234; H, *n*-$NO_2$, 216, 265; H, *o*, *n*-$Cl_2$, 189, 269; H, *o*,*n*-$Br_2$, 208, 246; *o*-$CH_3$, H, 112, 152; *м*-$CH_3$, H, 118, 152; *n*-$CH_3$, H, 123, 152; *o*-Cl, H, 135, 152; *м*-Cl, H, 137, 152; *n*-Cl, H, 139, 152; *n*-Cl, *n*-$NO_2$, 203, 265; *n*-$NO_2$, H, 179, 152. К р-ру 1 *г* **Ia** в 5 *мл* теплого $C_6H_6$ прибавляют 2 *мл* $C_2H_5COOH$, кипятят несколько часов, охлаждают, фильтрат упаривают, получают $C_6H_5HgOCOC_2H_5$, т. пл. 80—81°. Аналогично получены (указаны в-во и т. пл. в °C): $C_6H_5HgOCOC_3H_7$, 91; $C_6H_5HgOCOC_6H_5$, 97—98. Р-р 1 *г* **Ia** и 0,66 *г* $(NO_2)_3C_6H_2COOH$ кипятят в $C_6H_6$ 30 мин., отфильтровывают $C_6H_5MgOCOC_6H_2(NO_2)_3$, т. пл. 228°. К р-ру 1 *г* **Ia** в $CCl_4$ прибавляют 10 *мл* $CCl_4$, насыщенного HCl-газом, отфильтровывают 0,8 *г* $C_6H_5HgCl$ (**IV**), т. пл. 256°, фильтрат упаривают, прибавляют 2%-ный р-р $Br_2$ в эфире, упаривают, выделяют $(C_6H_5S)_2$, т. пл. 59°. **III** и **IV** при нагревании с $C_6H_5SH$ в $C_6H_6$, спирте (лучше всего) или ксилоле реагируют с образованием **Ia**. Получить **IV** действием NaCl на **III** не удалось.

Ф. Величко

**6Ж251. Синтез ртутноорганических нитросоединений. Сообщение 3. Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с нитропроизводными ароматических соединений.** Новиков С. С., Годовикова Т. И., Тартаковский В. А. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1960, № 5, 863—865.—$Hg[C(NO_2)_3]_2$ (**I**) образует с $C_6H_5NO_2$ (**II**), *м*-$(NO_2)_2C_6H_4$, *o*-$CH_3C_6H_4NO_2$ и *o*-$CH_3OC_6H_4NO_2$ комплексы типа (**III**) [перечислен выход комплексов в % и т. пл. в °C (из $CCl_4$) соответственно]: 55, 116;

$$(R)(R')C_6H_3 \cdots Hg[C(NO_2)_3]_2 \qquad \mathbf{III}$$

60, 147; 55,5, 75; 51, 109. Р-р 50 ммолей **I** и 50 ммолей **II** в 50 *мл* $C_4H_9OH$ кипятят 3,5 часа, фильтрат упаривают в вакууме и получают **III** ($R = NO_2$, $R' = H$) (**IIIa**). Остальные **III** получены аналогично. 17 *г* **IIIa** обрабатывают при ~20° 20 *мл* 40%-ного KOH, из фильтрата выделяют **II**, выход 89%. Осадок обрабатывают ацетоном, из р-ра выделяют $KC(NO_2)_3$, выход 90,5%, т. разл. 97°; в осадке остается HgO, выход 96,5%. 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3CH_3$, 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3OCH_3$ и 1,3,5-$(NO_2)_3C_6H_3$ не образуют комплексов с **I**. Меркурировать все упомянутые в-ва действием **I** в более жестких условиях не удалось. Сообщение 2 см. РЖХим, 1961, 2Ж224.

Ф. Величко

**6Ж252. Соединения дибортетрахлоридолефин. Часть II. Разложение дибортетрахлоридэтилена.** Holliday A. K., Massey A. G. Diboron tetrachloride-olefin compounds. Part II. The decomposition of diboron tetrachloride-ethylene. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2075—2078 (англ.).—Изучено разложение $Cl_2BCH_2CH_2BCl_2$ (**I**) при 200 и 500° и в тихом разряде при ~20°. При 200° **I** разлагается медленно, при 500° за несколько часов полностью. Продуктами разложения являются $H_2$, HCl, $CH_4$, $C_2H_6$ и фракция, состоящая из $BCl_3$ с небольшими примесями $CH_3BCl_2$ и $HBCl_2$; кроме того, образуется полимерное в-во состава $(BCl)_n$. По-видимому, **I** разлагается по схеме: $n\mathrm{I} \rightarrow (ClBCH_2CH_2)_n$ (**II**) + $nBCl_3$; $\mathrm{II} + 2nH_2 \rightarrow (BCl)_n + 2nCH_4$; $\mathrm{II} + nH_2 \rightarrow (BCl)_n + nC_2H_6$. Выделение $H_2$ может происходить за счет превращения: $\mathrm{I} \rightarrow {>}BCH{=}CHB{<}$ (или ${>}BC{\equiv}CB{<}$) + $H_2$. Так как выделенное кол-во $(BCl)_n$ меньше, чем требуется ур-ниями, можно предположить, что $(BCl)_n$ медленно диспропорционирует на $BCl_3$ и B. В разряде (15 *кв*) образуются $H_2$, HCl, следы $CH_4$, $BCl_3$, не содержащий примесей, и смесь твердого и жидкого в-ва. Твердое в-во, возможно, содержит **II**. Р-ции проводят в запаянных трубках, затем удаляют летучие продукты и фракционируют их; в остатке после гидролиза определяют $Cl^-$ и B. Часть I см. РЖХим, 1960, № 24, 96536.

П. Аронович

**6Ж253. Диметилборизоцианат.** Goubeau Josef, Gräbner Hugo. Dimethylborisocyanat. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 6, 1379—1387 (нем.).—Действием $R_2BBr$ (**I**; здесь и далее $R = CH_3$) на AgNCO получен $R_2BNCO$ (**II**), который легко полимеризуется. Полимеру **II** на основании ИК-спектров приписано строение $R_2BNCO\text{-}[N(BR_2)CO]_nN(BR_2)CO$. **II** реагирует с $O_2$ со взрывом; легко гидролизуется водой с образованием $R_2BOH$, <5% $(R_2BNCO)_n$, <5% $(HNCO)_3$, $NH_3$ и $CO_2$. При действии $CH_3OH$ на **II** получается $R_2BOR$, но одновременно на 20—30% **II** полимеризуется. С первичными и вторичными аминами **II** количественно реагирует по примерной схеме: $\mathrm{II} + 2RNH_2 \rightarrow R_2BNHR$ (**III**) + $RNHCONH_2$. **II** с $NR_3$ образует продукт присоединения (1 : 1); поэтому можно предполагать, что р-ции **II** с водой, спиртами и аминами протекают по механизму $S_N$ с расщеплением связи B—N. Пары **I** (~0,1 моля) пропускают 10—12 час. при —50 до —60°/10—15 *мм* над измельченным AgNCO, смесь **I** и **II** конденсируют и разгоняют, выход **II** ~90%, давление паров 3 *мм* при —57,5° и 21 *мм* при +31°. **II** полимеризуется через 2—3 дня при —80°; при ~20° **II** быстро превращается в твердый полимер. Смешивают при —180° 0,75 моля $CH_3OH$ и 0,05 моля **II**, медленно нагревают до ~20° и выделяют 0,035 моля $R_2BOR$, т. пл. от —37,5 до —38°, т. кип. 22,5°, а также $CH_3OCONH_2$, HCNO и полимер **II**. Действием *изо*-$C_3H_7OH$ на **II** в тех же условиях получают *изо*-$C_3H_7OCONH_2$, изоциануровую к-ту и полимер **II**. Аналогично р-цией 0,024 моля **II** и 0,107 моля $CH_3NH_2$ в 10 *мл* ксилола получен **III**; из $(C_2H_5)_2NH$ и **II** синтезирован $(CH_2)_2BN(C_2H_5)_2$. Теплота диссоциации $\mathrm{II} \cdot NR_3$ 10,44 *ккал*. Все опыты проведены в высоковакуумной, тщательно высушенной аппаратуре; при наличии следов влаги **II** полимеризуется. Приведены ИК-спектры **II** и его полимера.

П. Аронович

**6Ж254. Трехзамещенные бораны в качестве алкилирующих агентов.** Honeycutt Julian B., Jr, Riddle James M. Triorganoboranes as alkylating agents. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 12, 3051—3052 (англ.).—$R_3B$ (**Ia—в**; здесь и далее **а** $R = C_2H_5$, **б** $R = н\text{-}C_6H_{13}$, **в** $R = C_6H_5$) алкилируют HgO и $Hg(OCOCH_3)_2$ (**II**) с образованием $R_2Hg$ (**IIIa—в**). Действием **Ia—б** на PbO и нафтенат Pb (**IV**) получены $R_4Pb$ (**Va—б**). Р-ция **I** с $HgCl_2$ в присутствии NaOH протекает, вероятно, ступенчато: $\mathrm{I} \rightarrow R_2BONa \rightarrow RB(ONa)_2 \rightarrow B(ONa)_3$. Суммарное ур-ние р-ции: $2\mathrm{I} + 3HgCl_2 + 12\,NaOH \rightarrow 3\mathrm{III} + 2B(ONa)_3 + 6NaCl + 6H_2O$. К 0,05 моля $HgCl_2$ в 100 *мл* воды прибавляют 0,15 моля NaOH в 25 *мл* воды, нагревают до 70—80° и прибавляют за 15 мин. 0,05 моля **Ia**, через 10 мин. перегонкой нижнего слоя выделяют **IIIa** с выходом 95%. В тех же условиях выходы **IIIб** 55% и **IIIв** 52%. Суспензию 0,05 моля HgO в р-ре 0,15 моля NaOH в 100 *мл* воды нагревают до 75° и прибавляют 0,05 моля **Ia**, выход **IIIa** 65%. К 0,02 моля **II** в 25 *мл* $(CH_3OCH_2)_2$ (**VI**) медленно прибавляют 0,04 моля **Ia**, кипятят 2 часа, прибавляют 0,12 моля NaOH в 15 *мл* воды и отделяют **IIIa**, выход 66,7%. Аналогично получают **IIIб** и **IIIв** с выходами соответственно 52 и 47%; при применении тетрагидрофурана (ТГФ) в качестве р-рителя выход **IIIб** 50%. К смеси 0,06 моля PbO, 0,37 моля NaOH и 250 *мл* воды при 80° прибавляют 0,13 моля **Ia**, через 30 мин. охлаждают и извлекают **Va** 100 *мл* гексана, выход **Va** (по анализу р-ра) 42%; в отсутствие NaOH выход 19%. Кипятят 6—7 час. 0,07 моля **Ia** и 0,03 моля **IV** в 100 *мл* ТГФ, разбавляют 200 *мл* толуола и гидролизуют 50 *мл* 10%-ного NaOH, выход **Va** 27% (по анализу толуольного р-ра). При замене **VI** на ТГФ выход **Vб** 18%.

П. Аронович

**6Ж255. Термический распад триалкилборанов.** Winternitz Paul F., Carotti Arrigo A. The thermal decomposition of trialkylboranes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 10, 2430—2433 (англ.).—$(н\text{-}C_5H_{11})_3B$ (I) и $(н\text{-}C_6H_{13})_3B$ (II) при нагревании, в противоположность $R_3B$ (R — алкил, содержащий от 1 до 4 атомов C), не образуют алкилпроизводных диборана. I при кипячении дает $H_2$, *транс*-пентен-2 (III) и 1-*н*-амил-2-метил-1-бороциклопентан (IV) в эквимолярных кол-вах. Нагревание II приводит к $H_2$, *транс*-гексену-3 (V), 1-*н*-гексил-2-метил-1-бороциклогексану (VI) с выходом 6—10% и полимеру $(BC_6H_{13})_n$. Р-ция протекает, вероятно, по схеме: **II** $\rightarrow$ **V** + $HB(C_6H_{13})_2$ (**VII**); **VII** $\rightarrow$ $\rightarrow B(C_6H_{13})_2$ (**VIII**) + $^1/_2H_2$; **VIII** $\rightarrow$ **VI** + $^1/_2H_2$; 2**VIII** $\rightarrow$ $\rightarrow$ **II** + $BC_6H_{13}$; $n\text{-}BC_6H_{13} \rightarrow (BC_6H_{13})_n$. При разложении $(CH_2{=}CHCH_2)_3B$ (IX) получен диаллил и $(C_3H_5)_4B_2$ (X). Действием $н\text{-}C_5H_{11}MgBr$ на $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (XI) синтезируют **I**, т. кип. 75—76°/0,25 *мм*, 88—89°/0,6 *мм*, $d^{25}$ 0,765. При кипячении 26 час. в атмосфере $N_2$ 0,25 моля I выделяются 0,053 моля $H_2$ и 0,056 моля **III**, перегонкой остатка получают 0,058 моля I и 0,056 моля **IV**, т. кип. 29—30°/0,3 *мм*, 21—22°/0,2 *мм*, быстро окисляется кислородом воздуха. При окислении $H_2O_2$ в щел. среде **IV** дает 2-метилтетрагидрофуран, $C_5H_{11}OH$ и $B(OH)_3$. Из **XI** и $C_6H_{13}MgBr$ синтезируют **II**, т. кип. 119—120°/0,6 *мм*, 106—108°/0,25—0,3 *мм*. После кипячения 5 час. 250,5 *г* **II** в атмосфере $N_2$ получают 119,5 *г* **V**, 0,8 моля $H_2$ и перегонкой 34 *г* остатка выделяют 6,5 вес.% **VI**, т. кип. 34—36°/0,25—0,3 *мм*, 18 вес.% **II** и 26,4 вес.%. B $(C_6H_{13})_n$, т. кип. 126°/0,25—0,3 *мм*. При окислении **VI** образуется гексанол-1, $B(OH)_3$ и 2-метилтетрагидропиран. Кипячением $(BC_6H_{13})_n$ в атмосфере $N_2$ и последующей перегонкой получают вязкую жидкость [возможное строение $(C_6H_{13}BC_6H_{12}BC_6H_{13})_n$] и осадок [возможное строение $(HBBC_6H_{13})_n$ (**XII**)]; последний, при кипячении 3—4 часа со спирт. KOH выделяет $H_2$ в кол-ве, соответствующем строению **XII**. После кипячения **IX** (т. кип. 116—117°) в атмосфере $N_2$ получают диаллил и **X**; ИК-спектр последнего показывает отсутствие связи B—H. П. Аронович

**6Ж256. Получение *трет*-бутилдиалкилборанов и 1-*трет*-бутилбороциклопентана из олефинов и триметиламин-*трет*-бутилборана.** Hawthorne M., Frederick. The preparation of *t*-butyldialkylboranes and 1-*t*-butylborocyclopentane from olefins and trimethylamine *t*-butylborane. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 3, 748 (англ.).—*Трет*-$C_4H_9BH_2 \cdot N(CH_3)_3$ (I) (см. РЖХим, 1960, № 12, 47692) присоединяется к олефинам значительно быстрее, чем $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$ и $BH_3 \cdot NC_5H_5$, что объясняется бо́льшей скоростью диссоциации **I**. Р-ция **I** с олефинами при 50—60° завершается через 1—2 часа; перегонкой выделяют *трет*-$C_4H_9BR_2$ (II). При действии бутадиена-1,3 или изопрена на **I** образуется 1-*трет*-бутилбороциклопентан (III) или 1-*трет*-бутил-3-метилбороциклопентан (IV). Взаимодействием $(CH_3)_2Si(CH{=}CH_2)_2$ и **I** синтезируют 1-*трет*-бутил-4,4-диметил-1-бора-4-силациклогексан (V). Приведены в-во, выход в % и т. кип. в °С/*мм*: **II** ($R = C_2H_5$), 35, 60/70; **II** ($R = н\text{-}C_3H_7$), 88, 67/22; **II** ($R = C_4H_9$), 90, 74/6,1; **II** ($R = изо\text{-}C_4H_9$), 85, 62/75; **III**, 60, 55/55; **IV**, 55, 67/54; **V**, 58, 44/2. П. Аронович

**6Ж257. Арилборные кислоты. III. Получение и полимеризация *n*-винилфенилборной кислоты.** Lennarz W. J., Snyder H. R. Arylboronic acids. III. Preparation and polymerization of *p*-vinylbenzeneboronic acid. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 9, 2169—2171 (англ.).—$n\text{-}CH_2{=}CHC_6H_4B(OH)_2$ (I) (см. сообщение II, РЖХим, 1959, № 5, 15462) в водн. р-ре под действием персульфата K превращается в полимер, устойчивый на воздухе; $O_2$ препятствует полимеризации. По ИК-спектру полимер близок к $n\text{-}C_2H_5C_6H_4B(OH)_2$ (II). В водной, но не в безводн. $(CH_3)_2SO$ полимер растворяется, что объясняется, вероятно, образованием трехмерной структуры вследствие ангидризации. Добавление 0,4 мол.% $(n\text{-}CH_2{=}CHC_6H_4BO)_3$ при полимеризации стирола в блоке в присутствии азодиизобутиронитрила приводит к полимеру, нерастворимому в $C_6H_6$. При синтезе I из $n\text{-}ClMgC_6H_4CH{=}CH_2$ и $B(OCH_3)_3$ образуется, вероятно, сополимер $n\text{-}ClC_6H_4CH{=}CH_2$ (**III**) и **I**. К 0,16 моля Mg прибавляют в атмосфере азота 1,5 *мл* $C_2H_5Br$ в 2,5 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ), затем за ~20 мин. прибавляют р-р 0,08 моля **III** в 20 *мл* ТГФ, кипятят 15—20 мин., перемешивают 45 мин. при ~20°, охлаждают до 0°, приливают охлажд. до —50° р-р 0,16 моля $B(OCH_3)_3$ в 25 *мл* ТГФ, перемешивают 4 часа при —80°, через ~12 час. (~20°) разлагают разб. $H_2SO_4$ и обрабатывают эфиром. Осадок, полученный после удаления эфира, растворяют в ~50 *мл* 10%-ного KOH, подкислением выделяют осадок, который смешивают с 150 *мл* 33%-ного спирта, нагревают до кипения, отфильтровывают сополимер **III** и **I**, упаривают фильтрат в вакууме до ~50 *мл* и через ~12 час. (0°) отфильтровывают **I**, выход 20%, т. пл. 176—180° (из воды); после хроматографирования в эфире на $Al_2O_3$ т. пл. 197—200°. Гидрированием в спирте над $PtO_2$ превращают **I** в **II**, т. пл. 142—150°. При синтезе **I** из 0,1 моля **III** выделяют 7,7 *г* полимера; последний перемешивают 2 дня с 125 *мл* $C_6H_6$ при ~20° и отфильтровывают сополимер (6,1 *г*); из фильтрата выделяют ~0,1 *г* $(n\text{-}CH_2{=}CHC_6H_4BO)_3$; сополимер не растворяется в кипящем ксилоле, не размягчается до 300°. Через р-р 0,8 *г* **I** в 60 *мл* воды при 80° пропускают $N_2$ и прибавляют 22 *мг* $K_2S_2O_8$, перемешивают 20 час. при 60°, удаляют воду лиофилизацией и получают 0,82 *г* полимера **I**, т. размягч. 300—350°. П. Аронович

**6Ж258. Боразол и его производные.** Михайлов Б. М. «Успехи химии», 1960, **29**, № 8, 972—992.—Обзор литературных данных о химии боразола и его производных. Библ. 71 назв. Я. К.

**6Ж259. Арилборные кислоты. IV. Реакции борафталида.** Lennarz W. J., Snyder H. R. Arylboronic acids. IV. Reactions of boronophthalide. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 9, 2172—2175 (англ.).—Для изучения свойств борафталида (Ia) (РЖХим, 1958, № 21, 70899) и получения в-в, пригодных для терапии рака, синтезированы 5-замещ. **Ia**. Нитрованием **Ia** получен (**Iб**), восстановленный в (**Iв**), который действием янтарного ангидрида (**II**) превращен в (**Iг**). Диазотированием **Iв** и последующим сочетанием с 2-оксинафтойной-3 к-той (**III**) получен азокраситель (**Iд**). Попытки замещения атома кислорода в **Ia** в цикле на NH или $C_6H_5CH_2N$-

R—[бензольное кольцо]—O—B—OH (борафталид)

**Ia** R = H, **б** R = $NO_2$, **в** R = $NH_2$, **г** R= $NHCOCH_2CH_2COOH$, **д** R=N=NAr, где Ar = 2-окси-3-карбоксинафтил

группу дали отрицательные результаты. **Ia** не реагирует с *o*-фенилендиамином в описанных условиях (РЖХим, 1960, № 14, 57191). При действии $SeO_2$ в диоксане **Ia** не изменяется. В ИК-спектре **Ia** отсутствует поглощение при 1350 *см*$^{-1}$, характерное для связи B—O, но имеется полоса в области 1000—970 *см*$^{-1}$, соответствующая, вероятно, связи C—O. **Ia** очищают возгонкой при 50°/0,05 *мм*. К 10 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,49) при т-ре от —45 до —40° прибавляют за 4 мин. 11,5 ммоля **Ia**, перемешивают 20 мин. при т-ре от —45 до —30°, выливают на лед и через 2 часа (0—10°) отфильтровывают **Iб**, выход 84%, т. пл. 203—206° (из воды). Нагревают 0,5 *г* **Ia** и 12 *мл* 0,4 н. $AgNO_3$ 75 мин. при ~95° и выделяют $C_6H_5CH_2OH$. Аналогичной обработкой **Iб** получают $n\text{-}NO_2C_6H_4CH_2OH$. 14 ммолей **Iб** в 50 *мл* абс. спирта восстанавливают 16 час. $H_2$ в присутствии 0,5—1 *г* скелетного Ni, фильтруют и отгоняют спирт в вакууме при ~20°, при добавлении капли воды остаток закристаллизовывается, выход **Iв** 79%, т. пл. 157° (разл.; из сп.; в запаянном капилляре, в $N_2$); **Iв** · HCl не плавится до 350°; при нагревании на воздухе **Iв** быстро разла-

гается. Нагревают 11,05 ммоля **Iв**, 11,05 ммоля **II** и 18 *мл* абс. спирта 10 час. при 65°, охлаждают до −10° и отфильтровывают **Iг**, выход 75%, т. пл. 210,5—212,5° (из разб. сп.). Диазотируют 8,1 ммоля **Iв**·HCl, р-р прибавляют к р-ру 8,1 ммоля **III** в 13 *мл* 10%-ного NaOH, перемешивают 15 мин., выливают в разб. HCl и отфильтровывают **IV**, который очищают растворением в диметилформамиде и последующим осаждением подкисленной водой. Кипятят 25 час. 15 *мл* $C_6H_5CH_2NH_2$ и 7,4 ммоля **Ia** и выделяют $C_6H_5CH_2OH$. Сообщение III см. РЖХим, 1961, 6Ж257. П. Аронович

**6Ж260. Изомеризация *бис*-(1-борациклоалкил)-алканов, полученных гидроборированием диенов.** Saegebarth Klaus A. The isomerization of *bis*-(1-boracycloalkyl) alkanes via the hydroboration of dienes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 8, 2081—2082 (англ.).—При термич. перегруппировке *бис*-(1-борациклоалкил)-алканов в ряде случаев происходит расширение или сужение гетероциклич. кольца, причем положение атома B в цепи определяется размерами кольца. Р-цией 3 *экв* пентадиена-1,3 с 1 *экв* $B_2H_6$ при

$CH_3$–(цикл)B–$(CH_2)_n$–CH(R)–B(цикл)–$CH_3$

**Ia** $R = C_2H_5$, $n = 2$
**Iб** $R = CH_3$, $n = 3$

25° получена смесь 1,3-(**Ia**) и 1,4-*бис*-(1-бора-2-метилциклопентил)-пентанов (**Iб**), которая при окислении щел. $H_2O_2$ дает с выходом 84% смесь пентандиолов-1,3 и -1,4 (1 : 9). При нагревании (160—175°, 6 час.) смесь **Ia—б** превращается в 1,5-*бис*-(1-борациклогексил)-пентан, который при окислении дает пентандиол-1,5. Действием $B_2H_6$ на гексадиен-1,5 получают 1,6-*бис*-(1-борациклогептил)-гексан (**II**) с выходом 82%, т. кип. 131—132°/1 *мм*. При нагревании (160—175°, 6 час.) **II** превращается в 1,6-*бис*-(1-бора-2-метилциклогексил)-гексан (**III**), который при окислении дает с выходом 82% смесь гександиолов-1,5 и -1,6 (7 : 3). Полученная гидроборированием гексадиена-1,4 смесь 1,4- и 1,5-*бис*-(1-бора-2-метилциклогексил)-гексанов также изомеризуется при нагревании в **III**.

П. Аронович

**6Ж261. Взаимодействие некоторых ариловых эфиров борной кислоты с азот- и кислородсодержащими органическими соединениями.** Funk H., Koch H. J. Über Umsetzungen einiger Borsäurearylester mit stickstoff- und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen. «Wiss. Z. Martin-Luther-Univ.-Halle Wittenberg. Math.-naturwiss. Reihe», 1958—1959, **8**, № 6, 1025—1031 (нем.).—Получены комплексные соединения аминов с $(C_6H_5O)_3B$ (**I**), $(м\text{-}CH_3C_6H_4O)_3B$ (**II**) и фенил-*о*-фени-

**VI**

ленборатом (**III**). При действии аминов на циклогексил-*о*-фениленборат (**IV**) последний диспропорционирует на трициклогексилборат и три-*о*-фенилендиборат $(C_6H_4O_2BO)_2C_6H_4$. С кислородсодержащими в-вами и $(C_6H_5S)_3B$ не удалось получить комплексных соединений. **III** и **IV** реагируют с $RCOCH_2COCH_3$ (**Va—в**; здесь и далее **a** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$, **в** $R = C_6H_5$) с замещением $C_6H_5O$- или $C_6H_{11}O$-группы и образованием внутрикомплексных соединений (**VIa—в**). В $C_6H_5OH$ при 90° пропускают $BCl_3$ (из $KBF_4$ и $AlCl_3$) и выделяют **I**, который кристаллизуют из бензина с т. кип. 110—120°, выход **I** 55—60%. Аналогично получен **II**. Р-ции **I—II** с аминами проводят по двум методам. В кипящий р-р 10 *г* **I** или **II** в 100 *мл* $C_6H_6$ пропускают газообразный амин и по охлаждении отфильтровывают продукт р-ции (метод А). Нагревают до растворения 5 *г* **I** или **II** в 40—50 *мл* жидкого амина, охлаждают и фильтруют (метод Б). По методу А получены $I \cdot NH_3$, $I \cdot NH_2CH_3$ и $II \cdot NH_3$. Выход $II \cdot NH_2CH_3$ по методу А низок, более высокий выход достигается при расплавлении **II** в атмосфере $CH_3NH_2$. По методу Б получают комплексные соединения **I** с пиперидином (кристаллизация начинается после добавления 2 *мл* гексана), $I \cdot NH_2C_6H_5$ (с свежеперегнанным анилином), $II \cdot NH(C_2H_5)_2$, $II \cdot NH(C_4H_9\text{-}изо)_2$, **II** с пиридином, α-пиколином (кристаллизация наступает после добавления гексана) и хинолином. Аналогично получены комплексы $(п\text{-}CH_3C_6H_4O)_3B$ с пиридином, α-пиколином, хинолином и диэтиламином. $(о\text{-}CH_3C_6H_4O)_3B$ не образует комплексов с аминами. Р-р 10 *г* **III** (синтез **III — IV** см. Thomas L. H., J. Chem. Soc., 1946, 823) в 50 *мл* $C_6H_6$ нагревают до кипения, добавляют амин с небольшим избытком и фильтруют при ~20°; приведены амин и т. пл. в °С продукта р-ции: $CH_3NH_2$, 336; $н\text{-}C_4H_9NH_2$, 185; $(C_2H_5)_2NH_2$, 270; $(изо\text{-}C_4H_9)_2NH$, 220; $(C_2H_5)_3N$, 127; пиридин, 171; пиперидин, 248; хинолин, 130; оксихинолин, 220; анилин, 236. К горячему р-ру 5 *г* **III** в 40 *мл* $C_6H_6$ добавляют 10 *мл* **Va**, охлаждают до ~20° и отфильтровывают **VIa**, т. пл. 195°. Аналогично получают **VIв**, т. пл. 218°. Нагревают 5 *г* **III** и 50 *мл* **Vб**, охлаждают до ~20°, прибавляют 3 *мл* гексана и получают **VIб**, т. пл. 98°. Кипятят **III** и диметилглиоксим в эфире и выделяют $(C_6H_4O_2B)_2 \cdot O_2N_2C_4H_6$, т. пл. 156°. К $C_6H_5SH$ прибавляют по каплям $BBr_3$, нагревают до 170° и по охлаждении отфильтровывают $(C_6H_5S)B$. При действии $BCl_3$ на $C_6H_5SH$ образуется смесь галогенсодержащих в-в.

П. Аронович

**6Ж262. Синтез мономерных силанов.** Senear Allen E., Wirth Joseph, Neville Roy G. Synthesis of monomeric silanes. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 5, 807—809 (англ.).—Описано получение $п\text{-}(CH_2{=}CH)C_6H_4Si(CH_3)_3$ (**I**) и 4-эпоксиэтилфенилтриметилсилана (**II**). Синтез **I** осуществлен из $п\text{-}(CH_2{=}CH)C_6H_4MgCl$ (**III**) и $(CH_3)_3SiCl$ (**IV**), а также дегидратированием $п\text{-}[CH_3CH(OH)]C_6H_4Si(CH_3)_3$ (**V**) действием $KHSO_4$. **V** получен восстановлением $п\text{-}(CH_3CO)C_6H_4Si(CH_3)_3$ (**VI**) $NaBH_4$ и р-цией $п\text{-}ClMgC_6H_4Si(CH_3)_3$ с $CH_3CHO$. Кетон **VI** получен гидролизом описанного (см. РЖХим, 1959, № 17, 60920) 2-(4′-триметилсилилфенил)-2-метил-1,3-диоксолана (**VII**) р-ром HCl в $CH_3OH$. При обработке **VII** большим избытком HCl образуется $(п\text{-}CH_3COC_6H_4)_2Si(CH_3)_2$ (**VIII**). 26 *г* **VII** растворили в смеси 150 *мл* $CH_3OH$ и 30 *мл* конц. HCl и через 30 мин. добавили 400 *мл* воды и экстрагировали бензолом **VI**, выход 53%, т. кип. 93—95°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5178. К р-ру 0,052 моля **VI** в 40 *мл* $CH_3OH$ прибавили р-р 0,06 моля $NaBH_4$ в 20 *мл* $CH_3OH$ (25—30°), через 20 час. добавили 300 *мл* 2%-ной HCl и экстрагировали эфиром **V**, выход 72%, т. кип. 110—111°/4,5 *мм*, т. пл. 46—47°. К **III** [из 0,6 моля $п\text{-}(CH_2{=}CH)C_6H_4Cl$] прибавили р-р 0,54 моля **IV** в 225 *мл* тетрагидрофурана, после кипячения 15 мин. внесли 1 *г* гидрохинона и размешивали 1 час, смесь обработали льдом, выход **I** 62%, т. кип. 120—136°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,5218. При дегидратации **V** $KHSO_4$ (240°, 25 *мм*) выход **I** 43%. К р-ру 0,28 моля **I** в 300 *мл* $C_6H_6$ прибавили (0°) 0,30 моля $C_6H_5CO_3H$ (0,5 *M* р-р в $C_6H_6$), получили **II**, выход 50%, т. кип. 105—108°/8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5150. К р-ру 0,361 моля **VII** в 4,8 *л* $CH_3OH$ добавили 800 *мл* конц. HCl, через 1 час р-р влили в 15 *л* воды и экстрагировали бензолом **VIII**, выход 87%, т. пл. 77,5—78° (из $CH_3OH$). Восстановлением **VIII** $NaBH_4$ получен $(п\text{-}CH_3CHOHC_6H_4)_2Si(CH_3)_2$, выход 91%, т. пл. 97—98° (из $изо\text{-}C_3H_7OH$); строение полученных в-в подтверждено данными ИК-спектров. В. Вавер

**6Ж263. Термическая теломеризация олефинов с силанами.** Фрейдлина Р. Х., Чуковская Е. Ц., Карапетян Ш. А., Несмеянов А. Н., «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 4, 662—668.—Изучена термич. теломеризация $C_2H_4$ с $CH_3SiHCl_2$ (**I**) и $(C_6H_5)_3SiH$ (**II**), а также $C_3H_6$ с **I**. $C_3H_6$ присоединяет **I** против

правила Марковникова. Р-ция, по-видимому, по цепному механизму происходит одинаково в стекле и в стали и не катализируется стенками автоклава или солями металлов. Выход теломеров зависит от т-ры и соотношения реагентов. Повышение т-ры приводит к возрастанию содержания низших теломеров; увеличение кол-ва олефина ведет к противоположным результатам. Изменение давления в пределах 50—150 *ат* мало влияет на состав смеси теломеров. Смесь 0,1 моля I и 0,18 моля $C_2H_4$ нагревают в запаянной ампуле (320—340°, 40—50 *ат*, 3 часа). При разгонке смеси выделены фракции, содержащие в основном, помимо **I**, $(CH_3)(C_2H_5)SiCl_2$ и $(CH_3)$(*н*-$C_4H_9$)$SiCl_2$. Аналогичная конверсия I (46%) установлена при взаимодействии 1 моля I и 2,7 моля $C_2H_4$ в стальном автоклаве (340°, 50 *ат*, 40 мин.). Смесь 32 *г* **II**, 30 *мл* гексана и 25 *г* $C_2H_4$ нагревают 12 час. при 290—300° в автоклаве (100—65 *ат*) и после обычной обработки выделяют 13 *г* в-ва с т. кип. 150—165°/0,46 *мм*, т. пл. 68—70° (из сп.), и 8 *г* в-ва с т. кип. 165—180°/0,4 *мм*, т. пл. 81—82° (из петр. эф.). По данным спектрального анализа эти в-ва представляют собой $C_2H_5Si(C_6H_5)_3$ и $C_4H_9Si(C_6H_5)_3$. Из остатка, нерастворимого в спирте и петр. эфире, выделен $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$, т. пл. 224° (из бзл.). Из смеси 65 *г* **I**, 50 *мл* $C_3H_6$ и 0,1 *мл* р-ра 0,00865 *г* $H_2PtCl_6$ в *изо*-$C_3H_7OH$ через 1 час (20°) выделяют 77 *г* $CH_3$(*н*-$C_3H_7SiCl_2$ (**III**), т. кип. 123—124°, $n^{20}D$ 1,4230, $d_4^{20}$ 1,0432; метилирование **III** реактивом Гриньяра ведет к *н*-$C_3H_7Si(CH_3)_3$ (**IV**), т. кип. 88,5—89°, $n^{20}D$ 1,3925, $d_4^{20}$ 0,7020; **III** получен также термич. теломеризацией $C_3H_6$ с **I**; другим продуктом р-ции (после метилирования) является $C_6H_{13}Si(CH_3)_3$, т. кип. 82—83°/60 *мм*, $n^{20}D$ 1,4171, $d_4^{20}$ 0,7493. Влияние конц-ии $C_2H_4$ на состав смеси теломеров $CH_3SiCl_2(CH_2CH_2)_nH$ (V) при других равных условиях (300 + 10°, 150 + 5 *ат*, 0,5—2 часа) характеризуется следующими данными [приведены молярное отношение $C_2H_4$ : I, содержание V ($n$ = 1, 2, 3, > 3) в % на сумму всех продуктов]; 0,75, 70, 17, 8, 5; 3,4, 34, 23, 19, 24; 9, 18, 17, 17 48. Влияние т-ры видно из следующих данных [приведены т-ра в °С, время в мин., конверсия I в %, содержание V ($n$ = 1, 2, 3, >3) в %]: 285, 120, 44, 36, 26, 15, 23; 320, 10, 77, 45, 30, 11, 14; 350, —, 88, 54, 27, 13, 7. Приведены данные спектров комб. расс. света **III** и **IV**.

Г. Моцарев

**6Ж264. Синтез и свойства дисилилзамещенных этиленов.** Миронов Н. Ф. «Гласник Хем. друштва», 1958—1959, **23—24**, № 1-2, 23—28 (русск.; рез. сербохорв.).—Описано получение $(CH_3)_3SiCH{=}CHSi(CH_3)_3$ (I) (т. кип. 145°, $n^{20}D$ 1,4310, $d_4^{20}$ 0,7589): $Cl_3Si(CH_2)_2SiCl_3 \rightarrow Cl_3SiCHClCH_2SiCl_3$ (II) $\rightarrow Cl_3SiCH{=}CHSiCl_3$ (III) $\rightarrow$ **I**, а также конденсацией $(CH_3)_3SiCH{=}CHCl$ с $(CH_3)_3SiCl$ (IV) в присутствии Na. При аналогичной конденсации $ClCH{=}CHCl$ с **IV** неожиданно образуется $(CH_3)_3SiC{\equiv}CSi(CH_3)_3$, т. кип. 134°, $n^{20}D$ 1,4260, $d_4^{20}$ 0,7703. Конденсация $(CH_3)_3SiC(Cl){=}CH_2$ с **IV** в присутствии Na или Mg ведет к $[(CH_3)_3Si]_2C{=}CH_2$ (V), изомерному I. В-во **I** является *транс*-формой, обладает повышенной реакционной способностью. При дегидрохлорировании II действием $AlCl_3$ образуется в-во с т. пл. —10°, дегидрохлорирование II хинолином дает III с т. пл. 36°. После метилирования в-ва **с т. пл. —10°**, действием $CH_3MgCl$ получена смесь **I** и **V**, при метилировании в-ва с т. пл. 36° образуется **I**. При дегидрогалогенировании $Cl_3SiCHXCH_2X$ (X = Cl, Br) хинолин отщепляет β-атом Br, $AlCl_3$ отщепляет α-атом Br. α- и β-бромвинилтриметилсиланы в тетрагидрофуране образуют реакционноспособные Mg-органич. соединения. Обсуждается механизм перегруппировки. Г. М.

**6Ж265. Относительная реакционная способность некоторых алкенилсиланов при их взаимодействии с трихлорсиланом.** Миронов В. Ф., Щуковская Л. Л. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 4, 760—762.—Изучена реакционная способность ряда алкенилсиланов в р-циях присоединения к ним $HSiCl_3$ (**I**). Накопление атомов Cl у атома Si способствует присоединению **I** к аллилзамещ. силанам и тормозит присоединение **I** к винилзамещ. силанам. Описан синтез $R_2(CH_3)SiCH{=}CH_2$ (**IIа—д,** где **а** R = $C_2H_5$, **б** R = *н*-$C_3H_7$, **в** R = *н*-$C_4H_9$, **г** R = $C_6H_5$, **д** R = α-$C_{10}H_7$). К *н*-$C_4H_9MgBr$ (из 300 *г* *н*-$C_4H_9Br$) добавляют 130 *г* $CH_3(CH{=}CH_2)SiCl_2$, через 24 часа кипятят 8 час., разлагают 10%-ной HCl и из эфирного р-ра после обычной обработки выделяют **IIв** (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): 66,5, 85—86/15, 1,4390, 0,7810. Аналогично получены **IIа,** 70, 116,6/750, 1, 4225, 0,7504; **IIб,** 55,5, 158/742, 1,4330, 0,7664; **IIг,** 51, 128,5—129/1, 1,5746, 0,9972; **IIд,** 22, 238,5/3, т. пл. 136,5—137,5°, —, —. К смеси 0,18 моля $CH_2{=}CHSiCl_3$ (**III**), 0,18 моля $CH_2{=}CHCH_2SiCl_3$ (**IV**) и 0,5 *мл* 0,1 н. $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в *изо*-$C_3H_7OH$ добавляют 0,18 моля **I** (<100°), кипятят 1 час и перегоняют; в р-цию входит 60,5% **III** и 40% **IV.** Аналогичное взаимодействие смеси 0,257 моля III и 0,257 моля **IIа** с 0,257 моля **I** приводит к вовлечению в р-цию 22,7% **III** и 77% **IIа.** При взаимодействии 56,8 *г* **IV** и 37 *г* $(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2$ (**V**) с 44 *г* **I** в р-цию вступает 60% **IV** и 40% **V.** К ~5 *мл* смеси (47 *г* **IIг** и 35 *г* $CH_3SiH_2Cl$) добавляют 0,5 *мл* катализатора (100—120°), нагревают 2 часа при 150° и выделяют $(C_6H_5)_2CH_3Si(CH_2)_2Si(CH_3)Cl_2$, 85, 171—173/1,5, 1,5561, 1,1134. Аналогично получены $(C_6H_5)_2CH_3Si(CH_2)_2Si(CH_3)Cl_2$, 85, 171—173/1,5, 1,5561, 1,1134. Аналогично получены $(C_6H_5)_2CH_3Si(CH_2)_2Si(C_6H_5)(CH_3)_2$, —, 213,5—214,5/1, 1,5740, 1,0111; $(C_6H_5)_2CH_3Si(CH_2)_2SiCH_3(C_6H_5)_2$, 50, 290—292/3, т. пл. 85—86°, —, —; $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2CH_3Si(CH_2)_2Si(CH_3)Cl_2$, 65, 259—260/2, —, —; $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2CH_3Si(CH_2)_2Si(CH_3)_3$, 60, 226/1, —, —. Г. М.

**6Ж266. Реакции кремнийсодержащих аминосоединений.** Shiina Kyo, Kumada Makoto. Koĝe kagaku дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 1, 173—175, A 9 (японск.; рез. англ.).—Изучено присоединение $(CH_3)_3SiCH_2NH_2$ (**I**), $[(CH_3)_3SiCH_2]_2NH$ (**II**), $NH_2(CH_2)_3Si(CH_3)_{3-n}(OC_2H_5)_n$ (**III**, где $n$ = 0, 2, 3), $NH_2(CH_2)_4Si(CH_3)_3$ (**IV**) и $NH_2(CH_2)_4Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ (**V**) к метилметакрилату (**VI**) и этилакрилату (**VII**). Во всех случаях, за исключением р-ции **II** с **VI** и **III** ($n = 3$) с **VII,** образуются продукты присоединения, в которых атом N присоединен к концевому атому C ненасыщ. связей в **VI** и **VII**. Строение продуктов присоединения **II** к **VI** и **III** ($n = 3$) к **VII** (в этом случае получено два в-ва) не установлено. Легкость присоединения силиламинов к **VI** и **VII** связана с основностью аминов. Смесь эквимолярных кол-в **I—V** и **VI** или **VII,** небольших кол-в гидрохинона и $NH_4Cl$ нагревают (~100°, 2—3 дня), в случае **I, III** ($n = 0$) или **IV** и **VII** выдерживают смесь при ~20° и выделяют продукты присоединения (даны исходные продукты, продукт р-ции, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): **I** и **VI,** $(CH_3)_3SiCH_2NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, 23,7, 98/16, 1,4362, 0,9064; **I** и **VII,** $(CH_3)_3SiCH_2NHCH_2CH_2COOC_2H_5$, 69, 102—103/18, 1,4354, 0,9028; **II** и **VI,** строение неустановлено, в ИК-спектре имеются линии C=O-(5,78 μ) и вторичной аминогрупп (3,02, 6,12 μ), мол. вес подходит к продукту присоединения или аминолиза, —, 125—127/0,5, 1,4651, 0,900; **II** и **VII,** $[(CH_3)_3SiCH_2]_2NCH_2CH_2COOC_2H_5$, 81,5, 129—130/12, 1,4468, 0,8849; **III** ($n = 0$) и **VI,** $(CH_3)_3Si(CH_2)_3NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, 58,3, 126—130/12, 1,4425, 0,8999; **III** ($n = 0$) и **VII,** $(CH_3)_3Si(CH_2)_3NHCH_2CH_2COOC_2H_5$, 76,7, 128—130/11, 1,4421, 0,9017; **IV** и **VI,** $(CH_3)_3Si(CH_2)_4NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, 51,7, 134—137/11,5, 1,4433, 0,8960; **IV** и **VII,** $(CH_3)_3Si(CH_2)_4NHCH_2CH_2COOC_2H_5$, 61,5, 136—139/11, 1,4431, 0,8948; **III** ($n = 2$) и **VI,** $(CH_3)(C_2H_5O)_2Si(CH_2)_3NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, 35,5, 110—113/1, 1,4385, 0,9729; **III** ($n$=2) и **VII,** $(CH_3)(C_2H_5O)_2Si(CH_2)_3NHCH_2CH_2COOC_2H_5$, 64, 135—137/3,5, 1,4440, 0,9710; **III** ($n = 3$) и **VI,**

$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, 34,6, 125—128/2, 1,4328, 0,9933; **III** ($n = 3$) и **VII**, два в-ва неустановленного строения, —, 128—133/0,05, 1,4322, 0,9929; —, 158—165/0,05, 1,4385, 1,0153 (предположено, что эти продукты являются димером и тримером продукта присоединения); **V** и **VI**, $(CH_3)(C_2H_5O)_2Si(CH_2)_4NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, 32,2, 129—131/2,5, 1,4388, 0,9663; **V** и **VII**, $(CH_3)(C_2H_5O)_2Si(CH_2)_4NHCH_2CH_2COOC_2H_5$, 53, 139—144/3, 1,4380, 0,9614. Л. Яновская

**6Ж267. Получение метилкремнийизоцианатов.** Goubeau Josef, Paulin Dieter. Darstellung von Methylsiliciumisocyanaten. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 5, 1111—1116 (нем.).—Описано получение $(CH_3)_{4-n}Si(NCO)_n$ (**I**) взаимодействием $(CH_3)_{4-n}SiCl_n$ (**II**) с $Pb(NCO)_2$ (**III**) или же с KNCO (**IV**) и $CH_3COOH$ (**V**) или с $CO(NH_2)_2$ (**VI**). С чистыми **IV**, циануровой к-той и HNCO р-ция не протекает. При взаимодействии **I** ($n = 1$) с 2 молями ROH (**VIIа—е**; здесь и далее **а** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$, **в** $R =$ *изо*-$C_3H_7$, **г** $R =$ *трет*-$C_4H_9$, **д** $R = C_5H_{11}$, **е** $R = C_6H_5$) образуются $(CH_3)_3SiOR$ (**VIIIа—в, д, е**) и $H_2NCOOR$ (**IXа—е**). **VIIг** не реагирует с **I** ($n = 1$) ни при 20°, ни при 100°. К суспензии 0,25 моля **III** в эфире добавляют 0,5 моля **II** ($n = 1$), кипятят 1—2 часа и после обычной обработки выделяют **I** ($n = 1$), выход 43%. Аналогично из 0,5 моля **III** и 0,5 моля **II** ($n = 2$) получают **I** ($n = 2$), выход 75%; из 1 моля **III** и 0,66 моля **II** ($n = 3$) получают **I** ($n = 3$), выход 21%; при соотношении **III** : **II** ($n = 3$) = 0,50 : 0,33 выход **I** ($n = 3$) увеличивается до 30%. К смеси 1 моля **IV** и 0,65 моля **II** ($n = 1$) добавляют 0,41 моля $H_2SO_4$ и выделяют **I** ($n = 1$), выход 17%. При р-ции с **V** [**IV** : **II** ($n = 1$) : **V** = 1 : 0,5 : 0,67] в 160 *мл* эфира при 0° выход **I** ($n = 1$) повышается до 75%. Без охлаждения выход **I** ($n = 1$) падает до 34%, без применения эфира до 48%. Для **II** ($n = 2$) [**IV** : **II** ($n = 2$) : **V** = 2 : 0,6 : 1,35] в 50 *мл* эфира выход **I** ($n = 2$) 63%. Для **II** ($n = 3$) [**IV** : **II** ($n = 3$) : **V** = 3 : 1,65 : 1,8] и **II** ($n = 4$) [**IV** : **II** ($n = 4$) : **V** = 4 : 1,2 : 2,6] в отсутствие эфира выходы **I** ($n = 3$) и **I** ($n = 4$) соответственно 37 и 30%. Взаимодействием 0,2 моля HCNO и 0,25 моля **II** ($n = 1$) в присутствии 0,03 моля $PbCl_2$ в 200 *мл* эфира получен **I** ($n = 1$), выход 30%. Для р-ции **II** ($n = 1$) с **VI** оптимальны условия: **II** ($n = 1$) : **VI** = 1,0 : 1,2, 280—300° 85—105 *ат*, 4—4,5 часа, выход **I** ($n = 1$) 64—75%. При р-ции **II** ($n = 2$) с **VI** (200°, 16 час.) получены плохо воспроизводимые результаты, выход **I** ($n = 2$) 15—30%, основными продуктами р-ции являются $[(CH_3)_2SiO]_3$ и $[(CH_3)_2SiO]_4$. Повышение т-ры до 300° способствует образованию тримера. Смесь 0,33 моля **I** ($n = 1$) и 0,33 моля **VIIа** нагревают 1 час при 60°, кипятят 3 часа и выделяют **VIIIа**, выход 97%, т. кип. 57°, и **IXа**, выход 96%. Аналогично получают **VIIIб**, выход 46%, т. кип. 72—74° и **IXб**, выход 70%. Нагреванием **I** ($n = 1$) с **VIIв** (4 часа) получают **IXв**, выход 62%, и азеотропную смесь **VII** и **VIIIв**. Аналогичной р-цией между **I** ($n = 1$) и **VIIд** (70°, 2 часа) получен **IXд**, выход 5%, при обычной т-ре р-ции не имеет места. Нагреванием 3 часа 0,5 моля **I** ($n = 1$) и 0,5 моля **VIIе** получают **VIIIе**, выход 29%, т. кип. 74°/19 *мм* и **IXе**. Обсуждается механизм р-ции. Г. Моцарев

**6Ж268. Синтез и превращения триалкилсилилэтинилвинилалкиловых эфиров.** Шостаковский М. Ф., Грачева Е. П., Каютенко Л. А. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 1, 153—156.—Описано получение $R_3SiC{\equiv}CCH{=}CHOC_4H_9$ (**Iа—б**; здесь и далее **а** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$) по схеме: $C_2H_5MgBr$ (**II**) + $HC{\equiv}CCH{=}CHOC_4H_9$ (**III**) $\rightarrow BrMgC{\equiv}CCH{=}CHOC_4H_9$ (**IV**); **IV** + $R_3SiCl$ (**Vа—б**) $\rightarrow$ **I(а—б)**. В-ва **Iа—б** легко гидролизуются 2%-ной $H_2SO_4$ с расщеплением Si—C-связи и образованием $R_3SiOSiR_3$ и $CH_3C{\equiv}CCHO$ (**VI**) в результате изомеризации промежуточно получающегося $HC{\equiv}CCH_2CHO$. При гидрировании над смесью 2%-ного $Pd/CaCO_3$ и 5%-ного Pt/C **Iа** превращается в $(CH_3)_3SiCH{=}CHCH{=}CHOC_4H_9$ (**VII**), который присоединяет малеиновый ангидрид (**VIII**) с образованием фталевого ангидрида. В 2%-ный спирт. р-р KOH пропускают $HC{\equiv}CC{\equiv}CH$ в токе $N_2$ (70—75°), смесь промывают водой и выделяют **III** (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$), —, 61,5/12, 1,4712, 0,8664. К охлажд. до —10° р-ру **II** (из 13,1 *г* $C_2H_5Br$) добавляют 14,5 *г* **III**, перемешивают 4—5 час. при 20°, к образующемуся р-ру **IV** прибавляют 13 *г* **Vа**, через ~12 час. отделяют осадок и из фильтрата выделяют **Iа**, 50,7, 110—112/15, 1,4695, 0,8589. Аналогично получен **Iб**, 52,3, 105—106/7, 1,4895, 0,8886. Смесь 3 *г* **Iа** и 10 *мл* 2%-ной $H_2SO_4$ нагревают 1 час до 50°, добавляют спирт. р-р 2,4-динитрофенилгидразина, выделяют 2,4-динитрофенилгидразон **VI**, т. пл. 135° (из сп.). При гидрировании 4 *г* **Iа** в $CH_3OH$ над смесью $Pd/CaCO_3$ и Pt/C (22°, 743 *мм*) после обычной обработки получен **VII**, 57, 88—89/7, 1,4580, 0,8532. Смесь 1,5 *г* **VII**, 2 *г* **VIII** и 50 *мл* $C_6H_6$ кипятят 1 час и после обычной обработки выделяют аддукт, 27,5, 156—162/25, т. пл. 130° (из петр. эф.) —, —. Г. Моцарев

**6Ж269. Кремнеорганические эфиры оксимов.** Долгов Б. Н., Сергеева З. И., Зубкова Н. А., Матвеева Э. М., Воронков М. Г. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 5, 951.—Описано получение $R_3SiON{=}CR'R''$ (**I**) взаимодействием $R_3SiCl$ с оксимами $R'R''C{=}NOH$ ($R = CH_3, C_2H_5$; $R' = H, CH_3$; $R'' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$, *изо*-$C_3H_7$, $C_6H_5$) в присутствии $C_5H_5N$. Реакционную смесь перемешивают 4—5 час. при 20° и после обычной обработки выделяют **I**, выход 50—80%. При гидрировании **I** над Pt (20°) связь O—N разрывается и образуется смесь аминов различной степени замещения, $NH_3$ и $R_3SiOH$. При нагревании **I** ($R = C_2H_5$, $R' = H$, $R'' =$ *н*-$C_3H_7$) 7 час. с 5%-ной HCl гидролиз протекает на 50—60%. Г. Моцарев

**6Ж270. Полиалкилендисульфиды и полисульфиды, содержащие кремний.** Bonsignore P. V., Marvel C. S., Banerjee Sahadeb. Polyalkylene disulfides and polysulfides containing silicon. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 2, 237—240 (англ.).—Описано получение $[-(CH_2)_nSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_nS_x-]_y$ (**Iа—б**, где **а** $n = 2$, $x = 2$; **б** $n = 3$, $x = 2$) каталитич. окислением $HS(CH_2)_nSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_nSH$ (**II**) ($n = 2$, 3) воздухом. Высокая т-ра р-ции способствует образованию полидисульфидов с повышенным мол. весом. При обработке **Iа—б** серой получены каучукоподобные полиполисульфиды (**Iв—г**, где **в** $n = 2$, $x = 3{,}5—3{,}7$; **г** $n = 3$, $x = 3{,}5—3{,}7$). При окислении смеси **II** ($n = 3$) и $HSCH_2CH{=}CHCH_2SH$ (**III**) образуются растворимые полимеры. К р-ру 1 моля $CH_3COSH$ в 250 *мл* циклогексана добавляют $(C_6H_5COO)_2$ и 0,3 моля $(CH_2{=}CH)Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH{=}CH_2)$, кипятят 8 час. и после обычной обработки выделяют $[CH_2(CH_3COS)CH_2Si(CH_3)_2]_2O$ (**IV**) (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$), 83, 149—150/1,6, 1,4839. К р-ру 0,251 моля **IV** в 250 *мл* спирта добавляют в атмосфере $N_2$ р-р 1,25 моля NaOH в 100 *мл* воды, кипятят 4 часа, отгоняют спирт, остаток нейтрализуют 30%-ной $H_2SO_4$, экстрагируют $CH_2Cl_2$ **II** ($n = 2$), 75, 94/1, 1,4781. К р-ру 0,76 моля *транс*-1,4-дибромбутена-2 (т. пл. 53°) в 0,5 *л* спирта добавляют р-р 1,52 моля $NH_2CSNH_2$ в 0,3 *л* 50%-ного спирта, кипятят 3 часа, охлаждают до 0° и выделяют диизотиурониевую соль, выход 64%, т. пл. 225—227° (разл.). К р-ру 0,46 моля этой соли в 0,8 *л* воды добавляют в атмосфере $N_2$ р-р 7 молей KOH в 450 *мл* воды, кипятят 5 час., охлаждают до 25°, подкисляют 50%-ной $H_2SO_4$ по конго, экстрагируют $CH_2Cl_2$ **III**, 13,4, 83/17, 1,5608. Для получения полиалкилендисульфидов через смесь 8 *г* KOH, 3 *г* $CH_3(CH_2)_{10}COOH$, 100 *мл* воды, 50 *мг* $H_2SeO_3$, 10 *мл* **II** или **III** и 1 капли пеногасителя пропускают воздух. Выделение полимера производят выливанием смеси в $CH_3OH$ при энергичном перемешивании, обрабатывают $CHCl_3$, к орга-

нич. слою добавляют равный объем петр. эфира и снова выливают в $CH_3OH$; готовый полимер сушат в вакууме при 60° (24 часа). К р-ру 0,024 моля полидисульфида II ($n = 2$) в 100 *мл* $CHCl_3$ добавляют р-р 0,094 моля S в $CS_2$, отгоняют р-рители, остаток нагревают 4 часа при 150—160° и 1 час в вакууме, после охлаждения получают каучукоподобный **Iв**, выход 95%. Аналогично из 0,032 моля полидисульфида **II** ($n = 3$) и 0,075 моля S (150—155°, 4 часа; в вакууме 1 час) получают резинообразный **Iг**, выход 93%. Полимеры плохо растворимы в $CHCl_3$. Обсуждается механизм р-ции. Определены ИК-спектры **II** и полимеров. Г. Моцарев

**6Ж271. Алкилалкоксиполисилоксаны. VIII. Низкомолекулярные циклические метил- и этилизопропоксиполисилоксаны.** Okawara Rokuro, Katayama Masuo. Alkylalkoxypolysiloxanes. VIII. Lower members of cyclic methyl- and ethyl-isopropoxypolysiloxanes. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, **33**, № 5, 659—660 (англ.).—Гидролизом (0°) $R(\textit{изо}\text{-}C_3H_7O)SiCl_2$ (I) смесью $C_5H_5N$ (2 *экв*), воды (1 *экв*) и $C_6H_6$ (250 *г*) получены циклосилоксаны $[RSi(OC_3H_7\text{-}\textit{изо})O]_n$ **(II)** (перечислены R, скорость прибавления I к гидролизующей смеси в *г/мин*, общий выход II в %, содержание в смеси II ($n = 3$ и 4) в %): $CH_3$, 30, 65, 13, 20; $C_2H_5$, 20, 75, 32, 10. Индивидуальные **II** выделены фракционированием в вакууме (перечислены R, *n*, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): $CH_3$, 3, 67/1, 1,3973, 0,9912; $CH_3$, 4, 97/1, 1,4023, 1,009; $C_2H_5$, 3, 92,1, 1,4129, 0,9817; $C_2H_5$, 4, 125/1, 1,4177, —. Приведены данные ИК-спектров **II**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1959, № 7, 26015. В. Вавер

**6Ж272. Алкилирование β-цианэтилтрихлорсилана и получение β-цианэтил(метил)полисилоксанов.** Cooper Glenn D., Prober Maurice. Alkylation of β-cyanoethyltrichlorosilane and preparation of β-cyanoethyl(methyl)polysiloxanes. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 2, 240—243 (англ.).—Описано получение $NCCH_2CH_2Si(CH_3)_{3-n}Cl_n$ (I $n = 1—3$) взаимодействием эквимолярных кол-в $NCCH_2CH_2SiCl_3$ (II), $CH_3MgBr$ (III) и $C_5H_5N$ (IV). С $CH_3ZnJ$ (V) образуется только **I** ($n = 0$), с $(CH_3)_2Cd$ (VI) получается только **I** ($n = 2$). При гидролизе **I** ($n = 2$) образуется маслообразное в-во состава $[NCCH_2CH_2Si(CH_3)O]_n$ **(VII)**, устойчивое к действию к-т и щелочей. Эфирный р-р 3 молей **III** добавляют к эфирному р-ру 3 молей **II** и 3 молей **IV** (3 часа), кипятят 1,5 часа, через 12 час. выделяют 409 *г* **I** ($n = 1—3$), т. кип. 78—80°/4,5 *мм*; этерификация **I** приводит к $NCCH_2CH_2Si(CH_3)_{3-n}(OC_2H_5)_n$ **(VIII)**. Таким путем получают 0,04 моля **VIII** ($n = 0$) (здесь и далее для полученных в-в приведены т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$), 77—80/30, —, —; 0,35 моля **VIII** ($n = 1$), 106—108/30, —, —; 1 моль **VIII** ($n = 2$), 123—125/30, —, —; 0,26 моля **VIII** ($n = 3$) 135—137/29, —, —. В отсутствие **IV** выход **I** ($n = 2$) 14%. Взаимодействием 4,4 моля **III**, 2 молей **II** и 4,4 моля **IV** получают 0,46 моля **I** ($n = 0$), 92—93/46, —, —, и 0,59 моля **I** ($n = 1$), 119—120/42, 1,4442, —. Р-р 0,92 моля **VI** и 1,7 моля **II** в 0,6 *л* толуола кипятят в атмосфере $N_2$ и после обычной обработки выделяют **I** ($n = 2$), выход 90%, 87/7 (128,5/50), 1,4571, 1,2015. При взаимодействии **I** ($n = 2$) с $CH_3OH$ и **IV** в $C_6H_6$ получен $NCCH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$, 89—90/8, 1,4192, 0,9862. Аналогично из **II**, $CH_3OH$ и **IV** получен $NCCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, выход 83%, 112—113/17, 1,4142, —. Р-цией **I** ($n = 2$) с $(CH_3CO)_2O$ получен $NCCH_2CH_2Si(CH_3)(OCOCH_3)_2$, 133/5, 1,4326, 1,1193. Р-р 47 *г* **I** ($n = 2$) в 350 *мл* эфира перемешивают 2 часа с 50 *г* льда и образующееся масло нагревают 1,5 часа при 175°/1,5 *мм*, выход **VII** 85%. Р-р 10 *г* **VII** в 20 *мл* конц. $H_2SO_4$ нагревают 1 час (~100°), выливают в 100 *мл* воды, отделяют органич. слой и нагревают его 1 час при 150°, получают $[CH_2(COOH)CH_2Si(CH_3)O]_n$. Г. Моцарев

**6Ж273. Окисление металлоорганических соединений. I. Окисление тетраэтилсвинца и гексаэтилдисвинца.** Шушунов В. А., Брилкина Т. Г., Александров Ю. А. «Тр. по химии и хим. технол.», 1959, вып. 2, 329—341.—$R_4Pb$ (везде $R = C_2H_5$) окисляется $O_2$ в темноте без р-рителя и в трихлорбензоле (I) с заметной скоростью при > 80°. В продуктах р-ции найдены $PbO$, $PbO_2$, $H_2O$, ROH, $CH_3CHO$, $C_2H_6$, $C_2H_4$ и $R_2Pb(OH)_2$ (II), т. разл. (со взрывом) 100—110°. Скорость окисления $R_4Pb$ возрастает с увеличением давления $O_2$, скорости циркуляции $O_2$, конц-ии $R_4Pb$. Окисление протекает с самоускорением, период индукции сокращается с ростом давления $O_2$ и увеличивается с повышением начальной конц-ии $R_4Pb$. С повышением т-ры в реакционной массе уменьшается кол-во органически связанного Pb. Добавки $PbO$, $PbO_2$, $R_3PbOH$ и II сильно ускоряют окисление $R_4Pb$. Кажущаяся энергия активации р-ции при 90 и 100° 35 *ккал*. $R_6Pb_2$ без р-рителя, а также в *н*-нонане и I окисляется $O_2$ при 40°; в продуктах окисления обнаружены $PbO$, $R_4Pb$, ROH, $CH_3CHO$, вода и $R_2PbO$. Окисление $R_6Pb_2$ протекает с самоускорением; с ростом конц-ии $R_6Pb_2$ увеличивается скорость окисления; период индукции уменьшается с повышением т-ры, кажущаяся энергия активации 29 *ккал*. Добавки $PbO$, $PbO_2$ и **II** не влияют на скорость окисления $R_6Pb_2$; добавка $R_3PbOH$ существенно уменьшает период индукции. Ф. Величко

**6Ж274. Получение 1-нафтилового эфира фосфорной кислоты.** Maxa J. Darstellung der 1-Naphthylphosphorsäure. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 2, 603—604 (нем.; рез. русск.).—Усовершенствован способ получения $\alpha\text{-}C_{10}H_7OPOCl_2$ **(I)** из 1-нафтола и $POCl_3$ и гидролиз **I** в $\alpha\text{-}C_{10}H_7OPO(OH)_2$ **(II)**. Кипячением 20 час. 1 моля $POCl_3$ с 0,5 моля 1-нафтола, отгонкой избытка $POCl_3$ и перегонкой остатка получают **I**, выход 70,6%, т. кип. 190—195°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,5982, $d_{20}^{20}$ 1,412; после смешения 0,3 моля **I** с 250 *мл* воды (12 час.) выкристаллизовывается **II**, выход 83,5%, температура плавления 155—156°. Действием 1 *экв* KOH на **II** в спирте получен $\alpha\text{-}C_{10}H_7OPO(OH)OK$, температура плавления 205° (разл.). Jarómír Plešek

**6Ж275. Арбузовская перегруппировка виниловых эфиров фосфористой и фенилфосфинистой кислот.** Луненко И. Ф., Крайц З. С. «Докл. АН СССР, 1960, **132**, № 3, 612—614.—При арбузовской перегруппировке $(RO)(R'O)_2P$ (I; здесь и далее $R = CH_2 = CH$) и $(RO)_2(R'O)P$ (II) при действии $R''X$ ($R''$ — алкил или ацил) в жестких условиях образуются $R''P(O)(OR)(OR')$ **(III)** и $R''P(O)(OR)_2$ **(IV)**. $(RO)_3P$ с $CH_3J$ при длительном нагревании не реагирует, при 120—125° наступает осмоление. Винильная группа по сравнению с алкильной затрудняет перегруппировку. Далее приведены для **III** $R''$, $R'$, продолжительность р-ции в час., т-ра р-ции в °C, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, $d^{20}_4$: $CH_3$, $C_2H_5$, 4, 100, 89, 82—83/25, 1,4265, 1,0775; $CH_3$, $C_3H_7$, 6, 100, 90, 79—79, 5/8, 1,4290, 1,0447; $CH_3$, $C_4H_9$, 6, 100, 86, 79,5—80/3,5, 1,4320, 1,0232; $C_2H_5$, $C_4H_9$, 8, 120, 60, 95—96/7,5, 1,4335, 1,0070; $C_4H_9$, $C_4H_9$, 8, 150, 85, 83,5—84/1, 1,4369, 0,9786; $C_2H_5$, $C_2H_5$, 8, 120, 80, 69—69,5/6, 1,4291; 1,0485; $CH_3CO$, $C_2H_5$, 48, 20, 63, 76,5/2, 1,4352, 1,1310; $CH_3CO$, $C_3H_7$, 48, 20, 58, 67—68/1, 1,4361, 1,0940; $CH_3CO$, $C_4H_9$, 48, 20, 70, 91—92/1, 1,4390, 1,0739; $C_6H_5CO$, $C_3H_7$, 48, 20, 83, 147—148/3, 1,5168, 1,1483; то же для **IV**: $CH_3$, 8, 110, 88, 62,5—63/6,5, 1,4388, 1,1030; $C_2H_5$, 8, 130, 82, 66,5/7, 1,4398, 1,0714; $C_3H_7$, 8, 140, 65, 71—71,5/2,5, 1,4408, 1,0435; $C_4H_9$, 8, 160, 74, 71—72/2, 1,4430, 1,0224; $C_2H_5P(O)[OC(CH_3) = CH_2]_2$ (из этилдиизопропенилфосфита и $C_2H_5J$), 8, 130, 82, 69,5—70/2, 1,4470, 1,0392; $C_6H_5CO$, 8, 120, 50, 135—137/1, 1,5315, 1,1961. **I** с $C_2H_5J$ или $C_4H_9J$ (20 час., 100°) реагируют менее чем на 50%. **II** ($R' = C_2H_5$) с $CH_3J$ (100°, 20 час.) реагирует на 60%. К 0,2 моля меркурбисацетальдегида **(V)** и 0,2 моля $(C_2H_5)_3N$ в 300 *мл* изопентана добавляют по каплям в токе азота при размешивании 0,2 моля $C_6H_5PCl_2$ в

50 *мл* изопентана; после добавления половины $C_6H_5PCl_2$ вносят 0,2 моля V и 0,2 моля $(C_2H_5)_3N$, через 1,5 часа выделяют $C_6H_5P(OR)_2$ (VI), выход 43%, т. кип. 76—78°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5385, $d_4^{20}$ 1,0633. 2 *г* VI приливают к р-ру 1,6 *г* $CH_3J$ в 3 *мл* ацетона, через ~12 час. выделяют VI · $CH_3J$, выход 58%, т. пл. 37—38°. При нагревании VI · $CH_3J$ происходит осмоление и выделение йода. В. Гиляров

**6Ж276. Синтез фосфорорганических соединений из углеводородов и их производных. XIV. Окислительное хлорфосфинирование хлористого винила метилдихлорфосфином и получение некоторых эфиров диалкилфосфиновых кислот.** Зиновьев Ю. М., Соборовский Л. З. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 5, 1571—1573.—Реакцией $CH_2{=}CHCl$ (I) с $CH_3PCl_2$ (II) и $O_2$ получены $CH_3(C_2H_3Cl_2)P(O)Cl$ (III) и $CH_3(ClCH{=}{=}CH)P(O)Cl$ (IV). Образование IV объясняется частичным дегидрохлорированием III. Р-цией III, IV и $CH_3(C_3H_7)P(O)Cl$ со спиртами получены соответственно $CH_3(C_2H_3Cl_2)P(O)OR$ (V), $CH_3(ClCH{=}CH)P(O)OR$ (VI) и $CH_3(C_3H_7)P(O)OR$ (VII). Через смесь 2,72 моля I и 1,03 моля II при —20° пропускают $O_2$ до прекращения р-ции и выделяют III и IV. В типовом опыте к 45 *мл* $CH_3OH$ при —5° приливают 0,036 моля III. К р-ру 0,033 моля IV в 50 *мл* эфира при 0° добавляют 2,84 моля $C_2H_5SNa$ и выделяют $CH_3(ClCH{=}CH)P(O)(SC_2H_5)$ (VIII). Приведены в-во, выход в %, т. кип. в °/*мм*, $n^{20}D$, $d^{20}_4$: III, 61, 105—107/4, 1,4960, 1,4820; IV, —, 70—75/4, 1,4950, 1,3657; для V приведены R: $CH_3$, 21,8, 95—100/4, 1,4668, 1,3432; $C_2H_5$, 61,3, 88—92/2, 1,4560, 1,2972; *н*-$C_3H_7$, 47,5, 94—96/2, 1,4530, 1,2412; *изо*-$C_3H_7$, 22,4, 110—112/5, 1,4530, 1,2423; *н*-$C_4H_9$, 33,5, 122—126/3, 1,4570, 1,2087; *изо*-$C_4H_9$, 27,4, 115—120/3, 1,4560, 1,2096; для VI: $C_2H_5$, 74,5, 55—58/2,5, 1,4520, 1,1533; для VII: $C_2H_4Cl$, 57, 113—114/4, 1,4595, 1,1574; $CH(CH_2Cl)_2$, 66, 135—139/2, 1,4715, 1,2114; VIII, 19,7, 80—85/2, 1,5250, 1,2360. Сообщение XIII см. РЖХим, 1960, № 18, 73502. В. Гиляров

**6Ж277. Эфиры арилсульфонимидофенилфосфиновых кислот.** Шевченко В. И., Стратиенко В. Т. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 5, 1561—1565.—Реакцией $ArSO_2N{=}P(C_6H_5)Cl_2$ (I) с RONa получены $ArSO_2N{=}{=}P(C_6H_5)(OR)_2$ (II). При гидролизе II образуются $ArSO_2NHP(O)C_6H_5(OR)$ (III). К р-ру 5 ммолей I в 25 *мл* $C_6H_6$ при перемешивании и охлаждении прибавляют р-р R'ONa (из 10 ммолей Na в 15 *мл* ROH) (<10°), добавляют 100—150 *мл* воды и из р-ра в $C_6H_6$ выделяют II. К 2 ммолям II добавляют 25 *мл* 0,4 н. водно-спирт. р-ра NaOH, нагревают 3 часа, спирт отгоняют в вакууме и подкислением выделяют III (метод А). К р-ру RONa (из 10 ммолей Na в 10 *мл* ROH) приливают по каплям р-р 3 ммолей I в 10 мл $C_6H_6$, нагревают 30 мин. при 50°, $C_6H_6$ и ROH отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 10 *мл* воды и подкисляют (метод Б). К 0,01 моля сухого $C_6H_5ONa$ приливают р-р 5 ммолей I в 25 *мл* $C_6H_6$, нагревают 1 час, $C_6H_6$ удаляют в вакууме и выделяют II ($R = C_6H_5$). К 3—4 ммолям II ($R = C_6H_5$) приливают 250 *мл* 0,02 н. водно-спирт. р-ра NaOH, нагревают 3 часа, спирт отгоняют в вакууме, подкисляют и выделяют III ($R = C_6H_5$). Далее перечисляются для II Ar, выход в %, т. пл. в °C ($R = CH_3$) : $C_6H_5$, 86,3, 48; *o*-$CH_3C_6H_4$, 78,7, 59; *п*-$CH_3C_6H_4$, 76,8, 65; α-$C_{10}H_7$, 78, 79; β-$C_{10}H_7$, 84, 95; *o*-$NO_2C_6H_4$, 67, 49; *м*-$NO_2C_6H_4$, 68,1, 64; ($R = C_2H_5$); $C_6H_5$, 80,1, жидкость; o-$CH_3C_6H_4$, 78,7, 100—102; *п*-$CH_3C_6H_4$, 80,4, жидкость; α-$C_{10}H_7$, 87,9, 85; β-$C_{10}H_7$, 81, жидкость; *o*-$NO_2C_6H_4$, 64,7, жидкость; *м*-$NO_2C_6H_4$, 62,8, жидкость; то же для III [($R = CH_3$) метод А, перекристаллизация из водн. спирта); *п*-$CH_3C_6H_4$, 86,2, 156—157; α-$C_{10}H_7$, 97,8, 155—157; ($R = C_2H_5$); *п*-$CH_3C_6H_4$, 90,9, 167—168; *м*-$NO_2C_6H_4$, 95,4, 140—143; β-$C_{10}H_7$, 77,7, 195—197; (метод Б, $R = CH_3$): $C_6H_5$, 75, 172—173; *o*-$CH_3C_6H_4$, 81,2, 166—168; *п*-$CH_3C_6H_4$, 80, 156—157; *o*-$NO_2C_6H_4$, 91,5, 161—162; *п*-$NO_2C_6H_4$, 66,3, 175—176; *п*-$ClC_6H_4$, 67,5, 165—167; α-$C_{10}H_7$, 80,6, 165—167; β-$C_{10}H_7$, 71,7, 165—166; ($R = C_2H_5$): $C_6H_5$, 96,1, 141—142; *o*-$CH_3C_6H_4$, 97,1, 156—158; *п*-$CH_3C_6H_4$, 86,7, 166—167; *п*-$ClC_6H_4$, 86,8, 158—160; α-$C_{10}H_7$, 89,3, 148—150; β-$C_{10}H_7$, 86,8 195—197; ($R = н$-$C_3H_7$): $C_6H_5$, 84,1, 110—112; *o*-$CH_3C_6H_4$, 90,9, 129—130; *п*-$CH_3C_6H_4$, 97, 138—140; *п*-$ClC_6H_4$, 86,7, 130—134; α-$C_{10}H_7$, 93,7, 137—139; для II ($R = C_6H_5$): $C_6H_5$, 80,6, 64—65; *o*-$CH_3C_6H_4$, 73,8, 56—58; *п*-$CH_3C_6H_4$, 82,4, 88—89; *п*-$ClC_6H_4$, 80,6, 88—89; *o*-$NO_2C_6H_4$, 86,2, 112—113; α-$C_{10}H_7$, 87,2, 118—120; β-$C_{10}H_7$, 72,3, 98—99; для III ($R = C_6H_5$): $C_6H_5$, 89,1, 144—146; *o*-$CH_3C_6H_4$, 98,9, 130—131; *п*-$CH_3C_6H_4$, 98,4, 155—157; α-$C_{10}H_7$, 85,6, 165—166; *п*-$ClC_6H_4$, 99,1, 124—125; *п*-$NO_2C_6H_4$, 98,2, 120—121. В. Гиляров

**6Ж278. Присоединение полных эфиров фосфористой и фосфинистых кислот к сопряженным системам. X. Взаимодействие триалкилфосфитов с π, π, π-сопряженными системами.** Кухтин В. А., Орехова К. М. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 5, 1526—1529.—При р-ции $(RO)_3P$ (Ia—б, где а $R = C_2H_5$, б $R =$ *изо*-$C_3H_7$) с *транс*-дибензоилэтиленом (II) в мягких условиях образуется, по-видимому, промежуточный продукт присоединения, аналогичный аддукту I с *п*-хинонами (см. сообщение IX, РЖХим, 1961, 2Ж250). При гидролизе аддукта образуется $C_6H_5COC_2H_4COC_6H_5$; при нагревании получен 2,5-дифенилфуран (III). Ia с *цис*-II реагирует аналогично. Главным продуктом р-ции Ia с $CH_2{=}CHCH{=}CHCOOH$ (IV) является фосфорсодержащий теломер; при р-ции Iб с IV образуется только теломер. К 8 *г транс*-II добавляют 6 *г* Ia, трубку запаивают, через 30 мин. образуется гомог. р-р, смесь нагревают 5 час. при 120° и выделяют $(C_2H_5O)_3PO$, выход 30,7%, и 4 *г* III, т. кип. 138—142°/ /0,0125 *мм*, т. пл. 89—90°. К р-ру 7 *г* IV в эфире (стабилизирована гидрохиноном) добавляют 11,8 *г* Ia и нагревают 15 час., выход $(C_2H_5O)_2P(O)CH_2CH{=}CHCH_2COOC_2H_5$ (см. РЖХим, 1958, № 24, 81710) 5,9%. В. Гиляров

**6Ж279. Винильные соединения трех- и пятивалентной сурьмы.** Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Новикова Н. В. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 5, 952.—RMgBr (везде R — винил) с $SbCl_3$ в тетрагидрофуране образует $R_3Sb$, т. кип. 46°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5614, $d^{20}_4$ 1,4341, которая с $Br_2$ в $CHCl_3$ дает $R_3SbBr_2$, т. кип. 117°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,6400, $d^{20}_4$ 2,1152. Взаимодействием RMgBr с $R_3SbBr_2$ получена $R_5Sb$, $n^{20}D$ 1,5590, $d^{20}_4$ 1,2986, действием $Br_2$ переведенная в $R_4SbBr$, т. пл. 53—54°. Ф. Величко

**6Ж280. Диазогексахлортеллуриты.** Dobrowolski Jan, Korewa Ryszard. Sześciochlorotelluryny dwuazoniowe. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 2, 367—374 (польск.; рез. русск., англ.).—При действии $H_2TeCl_6$ (I) на р-р $ArN_2X$ при 0—10° синтезированы $(ArN_2)_2TeCl_6$ (IIa—ж, где а $Ar = C_6H_5$, б $Ar =$ α-$C_{10}H_7$, в $Ar = 3$-$NO_2C_6H_4$, г $Ar = 4$-$NO_2C_6H_4$, д $Ar = 2$-$NO_2C_6H_4$, е $Ar = 3$-$ClC_6H_4$, ж $Ar = 4$-$ClC_6H_4$). Полученные в аналогичных условиях II ($Ar = 3$-$HOC_6H_4$) (IIз) и II ($Ar = 3$-$C_2H_5OC_6H_4$) (IIи) весьма неустойчивы и не были выделены в чистом состоянии. При р-ции I с $ArN_2X$ из бензидина образуются в зависимости от условий различные окрашенные твердые в-ва. II из $ArN_2X$ из 2-$NH_2C_6H_4COOH$ и 4-$NH_2C_6H_4SO_3H$ не получены. II обладают свойствами диазониевых солей и неорганич. гексахлортеллуритов. К 0,1 моля соответствующего амина прибавляют 33 *мл* конц. HCl и 30 *мл* воды, по охлаждении до 0—5° диазотируют насыщ. р-ром $NaNO_2$; 12,8 *г* Te растворяют в 60 *мл* царской водки, выпаривают, прибавляют несколько раз по 5—10 *мл* конц. HCl, получают 50 *мл* р-ра I, который при 0° смешивают с р-ром $ArN_2Cl$, выделяется II (приводятся в-во, т. разл. в °C, наибольшая конц-ия HCl, при которой начинается гидролиз, в *молях*/*л*, сравнительная растворимость в 20%-ной HCl при 20°); IIa, 79, 2,5, 6; IIб, 101, 1,5, 2; IIв, 139,

1,5, 2; **IIг**, 121, 2, 8; **IIд**, 131, 3, 5; **IIе**, 116, 1,5, 3; **IIж**, 145, 1, 1; **IIз**, —, —, 9; **IIи**, —, —, 7. В. Скородумов

6Ж281. **Некоторые новые успехи в химии фтора.** Emeléus H. J. Some recent advances in fluorine chemistry. «Proc. Chem. Soc.», 1960, July, 234—239 (англ.).—Доклад на собрании Хим. общества в Белфасте 7 апреля 1960 г., посвященный обзору работ в области р-ций перфторалкильных радикалов с металлами и неметаллами. С. Иоффе

6Ж282. **Реакция окислов азота с полифторированными этиленами. Получение и восстановление полифторированных нитрозосоединений.** Гинсбург В. А., Привезенцева Н. Ф., Родионова Н. П., Дубов С. С., Макаров С. П., Якубович А. Я. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 7, 2406—2409.—Реакцией $CF_2{=}CF_2$ (I) и $CFCl{=}CF_2$ (II) с $N_2O_3$ в газовой фазе или действием NO при УФ-облучении получены соответственно $NOCF_2CF_2NO_2$ (III) и $NOCFClCF_2NO_2$ (IV). Восстановлением **III** и **IV** действием HJ получен $NO_2CF_2CF{=}NOH$ (V), по-видимому, через промежуточный $[NO_2CF_2CFXNHOH]$, где X = F или Cl, с последующим отщеплением HX. Строение полученных в-в подтверждено данными ИК-спектров. В колбу емк. 6,6 *л* загрузили I и $N_2O_3$ в отношении 1 : 1, выход **III** через 6 час. 42%, т. кип. 25°, $d^{20}_{20}$ 1,513. Так же выделили 8,7 *г* $(NO_2CF_2)_2$ с т. кип. 58°. В колбу емк. 13,15 *л* загрузили **II** и $N_2O_3$ (1 : 1), выход **IV** через 4 часа 61%, т. кип. 57°, 8°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,3360, $d^{20}_{20}$ 1,557. После УФ-облучения (40 час.) смеси **I** и NO (1 : 2) выход **III** 35%. К смеси 8 *г* HJ в 20 *мл* эфира при <0° добавляют по каплям 5 *г* **III** и оставляют на 30 мин., получают 2,2 *г* $V \cdot {}^1/_2\,(C_2H_5)_2O$, т. кип. 56°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,3330, $d^{20}_{20}$ 1,350. Аналогичным образом из 5 *г* **IV** и 8 *г* HJ получают 2,7 *г* $V \cdot {}^1/_2(C_2H_5)_2O$. С. Иоффе

6Ж283. **Реакция галоидов, окиси азота и полифторированных этиленов в ультрафиолете. Получение и термический распад полифторированных алифатических нитрозосоединений.** Гинсбург В. А. Привезенцева Н. Ф., Шпанский В. А., Родионова Н. П., Дубов С. С., Хохлова А. М., Макаров С. П., Якубович А. Я. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 7, 2409—2415.—Реакцией $CF_2{=}CF_2$ (I), $CF_2{=}CFCl$ (II) и $CF_2{=}CFH$ (III) с NO и $Cl_2$ или $Br_2$ при УФ-облучении и из $CFCl{=}CFCl$ (IV) с NOCl без облучения получены $CF_2ClCF_2NO$ (V), $CF_2ClCFClNO$ (VI), $CF_2BrCF_2NO$ (VII), $CF_2BrCFClNO$ (VIII), $CF_2ClCFHNO$ (IX) и $CFCl_2CFClNO$ (X). Р-ция протекает по радикальному механизму и начинается атомарным Cl, возникающим под действием УФ-света. Восстановлением **VI** и **VIII** действием HJ получены $ClCF_2CF{=}NOH$ (XI) и $BrCF_2CF{=}NOH$ (XII), а при восстановлении **IX** образуется $CF_2ClCFHNHOH$ (XIII). При пиролизе **V** и $NO_2CF_2CF_2NO$ (XIV) обнаружены $ClCF_2CF_2NO_2$ (XV) и $(NO_2CF_2)_2$ (XVI), а также $ClCF_2CF_2N{=}CFCF_2Cl$ (XVII) и $NO_2CF_2CF_2N{=}CFCF_2NO_2$ (XVIII). Строение полученных в-в подтверждено данными ИК- и масс-спектров. В колбе емк. 13 *л* облучают 15—18 час. смесь **I**, NO и $Cl_2$ (1 : 1 : 0,5), выход **V** 38%, т. кип. —5°, наряду с 2,5 *г* $(CF_2Cl)_2$, т. кип. 3,5°, и **XV**, т. кип. 34°. Из **II**, NO и $Cl_2$ (1 : 1 : 0,5) после облучения 40 час. получены **VI** (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С и (или) в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_{20}^{20}$), 35, 36, —8/125, 1,3410, 2,042, и 6,3 *г* $CF_2ClCFCl_2$, т. кип. 48°. Из **I**, NO и $Br_2$ (1 : 1 : 0,5) за 15—20 час. получены **VII**, 40, 18, —, 1,863, 11,8 *г* $(CF_2Br)_2$, т. кип. 46°, и 4 *г* $BrCF_2CF_2NO_2$, т. кип. 58°. Из **II**, NO и $Br_2$ (1 : 1 : 0,5) за 30—35 час. получены **VIII**, 3,5 *г*, 10,5/100, 1,3634, 1,665, и 6,3 *г* $CFClBrCF_2Br$, т. кип. 96°. Из **III**, NO и $Cl_2$ (1 : 1 : 0,5) за 50 час. получают **IX**, выход 4,8 *г*, т. кип. 10°/432 *мм*. Из 35 *г* NOCl и 75 *г* **IV** в ампулах (8 суток, ~20°) получен **X**, 13 *г*, 81,5, 1,3975, 1,575. Нагреванием в металлич. пробирке 6,5 *г* **V** (4 часа, 120—130°) получены **XVII**, 42, 75, 1,3200, 1,621, и 1,5 *г* **XV**. Из 10 *г* **XIV** (5 час., 120—130°) получены **XVI**, выход 50%, т. кип. 58—59°, и **XVIII**, 3 *г*, 52/50, 1,3520, 1,719. В 8 *г* технич. HJ и 25 *мл* эфира добавляют при < 0° по каплям 5 *г* **VI**, через 30—45 мин. выделяют $XI \cdot {}^1/_2(C_2H_5)_2O$, 2,2 *г*, 60/145, 1,360, 1,231. Из 5 *г* **VIII** и 8 *г* HJ получен $XII \cdot {}^1/_2(C_2H_5)_2O$, 46, 62,5/100, 1,3845, 1,5217. Из 5 *г* **IX** и 8 *г* HJ получен $XIII \cdot {}^1/_2(C_2H_5)_2O$, 0,8 *г* 36—38/50, 1,3735, 1,3504. С. Иоффе

6Ж284. **Реакции замещения и присоединения фторолефинов. IV. Реакции фторид-иона с фторолефинами.** Miller William T., Jr, Fried John H., Goldwhite Harold. Substitution and addition reactions of the fluoroölefins. IV. Reactions of fluoride ion with fluoroölefins. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 12, 3091—3099 (англ.).—Реакция $F^-$ с фторолефинами может протекать в трех направлениях: замещение винильного галоида (р-ция А), замещение аллильного галоида с перегруппировкой ($S_N2$) (р-ция Б) и присоединение HF. В качестве источников $F^-$ использованы р-ры KF в $HCONH_2$ (I) или $(C_2H_5)_4NF$ (II) в $CHCl_3$, $CH_2Cl_2$ или ацетоне. В результате р-ции Б из $CF_2{=}CHCCl_2F$ (III) и $F^-$ получен $CF_3CH{=}CClF$ (IV). Нуклеофильная активность ионов галоида в I убывает в ряду: $F^- \gg Cl^- > Br^-, J^-$. В более жестких условиях $CClF{=}CFCClF_2$ (V) с $F^-$ образует $CF_3CHFCF_3$ (VI) через промежуточный $CClF_2CF{=}CF_2$ (медленная стадия) с последующим превращением в $CF_2{=}CFCF_3$ (VII), который присоединяет HF с образованием **VI**. $CClF{=}CClCF_3$ (VIII) с $F^-$ образует $CF_3CHClCF_3$ (IX); по-видимому, сначала по р-ции А образуется $CF_2{=}CClCF_3$ (X), который с HF дает **IX**. В-во **X** удалось выделить при р-ции $CF_2{=}CClCClF_2$ (XI) с **II**. Из $CBrF_2CF{=}CFCBrF_2$ (XII) в результате р-ции Б с последующим присоединением HF выделены $CF_3CF{=}CFCF_3$ (III) и $CF_3CHFCF_2CF_3$ (XIV). Так же выделен $CF_3CHFCF_2CBrF_2$ (XV), а присутствие $CF_3CF{=}CFCBrF_2$ доказано ИК-спектром. Перегруппировка, катализируемая $F^-$, изучена на примере *н*-$C_5F_{11}CF{=}CF_2$ (XVI), причем образуется смесь *н*-$C_4F_9CF{=}CFCF_3$ и *н*-$C_3F_7CF{=}CFC_2F_5$. Фторолефины с концевой $CF_2$-группой быстро присоединяют HF, к группировке $-CF{=}CF-$ присоединение протекает медленнее. Приведены для р-ции с KF в I исходный олефин, т-ра р-ции в °С, время р-ции в час., конечный продукт, выход в %: $CF_2{=}CClF$, 55, 30, $CF_3CHClF$, 72; **VII**, 25, 5, **VI**, 60; **VII**, 65, медленное пробулькивание через KF в **I**, **VI**, 21, **X**, 25, **IX**, 61; **XIII**, 81, 24, **XIV**, ~35. HF присоединяется через промежуточный фторкарбанион (см. схему).

$$F^- + CF_2{=}C\langle \rightleftharpoons [CF_3{-}\bar{C}\langle] \longrightarrow CF_3{-}CH\langle$$

Из 1,29 моля $CCl_3J$ и 1,02 моля $CH_2{=}CF_2$ (115°, 36 час.) получен $CCl_3CH_2CF_2J$ (XVII) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм* и (или) т. пл. в °С, $n^{20}D$, $d_4^{20}$), 86,5, 78,3—78,5/22, —37,5, 1,5089, 2,1157. Действием Zn в эфирном р-ре **XVII** превращен в $[CCl_3CH_2CF_2]_2$, выход 88%, который при хлорировании дает $(CCl_3CCl_2CF_2)_2$ с т. пл. 116,7—118° (из гексана). К 0,5 моля **XVII** в 0,4 *л* $(C_2H_5OCH_2CH_2)_2O$ при 150° добавляют 1 моль KOH в 70 *мл* воды, получают $CCl_2{=}CHCClF_2$ (XVIII) (продукт изомеризации $CCl_3CH{=}CF_2$), —, 95,5/749, —96,5, 1,4290, 1,5208. Фотохим. хлорированием **XVIII** превращен в $CCl_3CHClCClF_2$, 72, 168—169/746, 1,4610, —. Из 0,1 моля **III** и 40 *г* **II** в 250 *мл* $CHCl_3$ (12,5 часа, 27°) получают 10,4 *г* **IV**, т. кип. 24—25°. 0,3 моля **VIII** и 0,88 моля KF в 0,5 *л* **I** нагревают 27 час. при 60°, выход **IX** 55%. Из 0,44 моля **V** и 1,5 моля KF в 0,5 *л* **I** при 52° и затем постепенным нагреванием до 65° в течение 3 дней получают 35 *г* **VI**, т. кип. —15,5°/718 *мм*, т. пл. —129,5°. К 0,218 моля **XI** в 89 *г* $CHCl_3$ при —5° добавляют за 5 мин. охлажд. до 0° р-р 28 *г* **II** в $CHCl_3$, получают

18,6 *г* **X**, т. кип. 6—7°/735 *мм*. Из 0,18 моля **X** и 0,26 моля KF в 165 *мл* **I** (6 час., 25°) получен **IX**, выход 61%. Из 0,14 моля **VII** и 0,19 моля KF в 85 *мл* **I** (5 час., 25°) получен **VI**, выход 59%. Из 1,66 моля KF и 0,31 моля **XII** в 100 *мл* $C_6H_6$ и 0,5 *л* **I** (60°, 3 дня) выделены **XIV**, выход 21%, т. пл. —129°, а также **XIII** и **XV**, —, 57—59/745, —94, 1,3064, 1,8397. Из 0,19 моля **XIII**, 0,27 моля KF и 150 *мл* **I** (24 часа, 81°) получен **XIV**, наряду с $CF_3CBrFCBrFCF_3$, 10, 95—100/735, 1,3555, —. 14 ммолей **XVI** в 50 *мл* $CHCl_3$ добавляют при 0° к 0,86 *г* **II** в 20 *мл* $CHCl_3$, образование изомерных продуктов р-ции установлено газохроматографич. анализом. Сообщение III см. РЖХим, 1959, № 21, 74806.

С. Иоффе

**6Ж285. Фторсодержащие β-сультоны. Сообщение 3. Взаимодействие фторсодержащих β-сультонов со спиртами.** Дмитриев М. А., Сокольский Г. А., Кнунянц И. Л. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 7, 1227—1230.—Реакцией тетрафторэтансультона (**I**) с ROH получены перегоняющиеся без разложения с паром $ROCOCF_2SO_2F$ (**IIа—в**, где **а** R = $CH_3$, **б** R = $C_2H_5$, **в** R = *изо*-$C_3H_7$). Высказано предположение о промежуточном образовании алкоксисультона (**III**) с последующим расщеплением цикла и отщеплением HF; возможна также изомеризация **I** в $FCOCF_2SO_2F$, который взаимодействует с ROH с отщеплением HF и образованием **II**. При действии $C_2H_5ONa$ на **IIб** выделена $NaOSO_2CF_2COOC_2H_5$ (**IV**), которая р-рами щелочи превращена в $NaOSO_2CF_2COONa$ (**V**). Нагреванием **IIб** с анилином (**VI**) получен $C_6H_5NHSO_2CF_2CONHC_6H_5$ (**VII**). При действии **VI** на **I** выделен $C_6H_5NHCOCF_2$-$SO_2F$ (**VIII**). К 18 *г* **I** при 0—5° прибавляют по каплям 4,6 *г* $CH_3OH$, дважды промывают 20 *мл* ледяной водой, выход **IIа** 95%. С тем же выходом получен **IIб**. Выход **IIв** 93%. Из α-гидротрифторэтансультона (**IX**) и $CH_3OH$ получен $CH_3OCOCHFSO_2F$ (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С, $n^{20}D$, $d_4^{20}$), 95, 172—173, 1,3875, 1,5160. Из **IX** и спирта получен $C_2H_5OCOCHFSO_2F$, 94, 179—180, 1,3880, 1,3959. Из α-трифторметилтрифторэтансультона (**X**) и $CH_3OH$ получен $CH_3OCOCF(CF_3)SO_2F$, 92, 118—119, 1,3415,

```
     F                           F
F—|——O     I R=F       RO—|——O
  |  |    IX R=H          |  |
F—|——SO2   X R=CF3     F—|——SO2  III
     R                           F
```

1,5600. К 2,06 *г* **IIб** в 10 *мл* спирта добавляют по каплям при 45—50° р-р $C_2H_5ONa$ (из 23 *г* Na и 10 *мл* спирта), разбавляют 80 *мл* эфира и отделяют 1,6 *г* **IV**, т. пл. 191—192° [из сп.-эф. (1 : 1)]. Р-р 1,1 *г* **III** в 10 *мл* воды нейтрализуют ~4,95 *мл* 1 н. NaOH и получают 0,9 *г* **V** с т. пл. > 300°. Нагревают 2 часа при 100° 4,1 *г* **IIб** и 5,6 *г* **VI**, получают 4,5 *г* **VII** с т. пл. 162—163° [из водн. сп. (1 : 1)]. К 4,5 *г* **I** в 20 *мл* эфира при 0° добавляют по каплям 2,3 *г* **VI** в 20 *мл* эфира, получают 4,5 *г* **VIII** с т. пл. 104—105° (из петр. эф.). Сообщение 2 см. РЖХим, 1961, 3Ж221.

С. Иоффе

**6Ж286. Фторсодержащие β-сультоны. Сообщение 4. Получение тетрафторэтан-β-пиросультона.** Сокольский Г. А., Дмитриев М. А., Кнунянц И. Л. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 7, 1231—1234.— В качестве побочных продуктов р-ции α-модификации $SO_3$ с $CF_2{=}CF_2$ (**I**), приводящей к тетрафторэтансультону (**II**), выделены продукт присоединения 2 молей $SO_3$ к 1 молю **I** пиросультон (**III**) и циклодимер **II** (**IV**). Образование **III** и **IV** не связано с дальнейшими превращениями **II** в процессе р-ции, что доказано отсутствием взаимодействия **II** с $SO_3$ или **II** с **I** (2 часа, 60—70°). **II** также не реагирует с $(CH_3)_2SO_4$ (**V**), являющимся стабилизатором $SO_3$. Образование **III** протекает по ионному механизму, причем **IV** образуется за счет межмолекулярной ассоциации 2 биполярных

```
CF2—SO2—O            CF2—SO2—O—CF2
|        |           |           |
CF2—O—SO2  III       CF2—O—SO2—CF2  IV
```

ных ионов. Образование **III** может быть связано также с примесью димерной формы $SO_3$. При р-ции **I** с β-модификацией $SO_3$ (димерная форма) основным продуктом является **III**, а **II** побочным. 10 порций (23,2 *г*) остатка реакционной смеси **I** и $SO_3$ (стабилизированного **V**) после отгонки 163,4 *г* **II** подвергают фракционной разгонке в вакууме, получают 11 *г* **III**, т. кип. 105—106°, $n^{20}D$ 1,3470, $d_4^{20}$ 1,7407 и 2,5 *г* **IV**, т. кип. 68—70°/129 *мм*, $n^{20}D$ 1,3460, $d_4^{20}$ 1,7625. В автоклав охлажд. до —100° загружают 16 *г* кристаллич. $SO_3$ и 10 *г* **I**, нагревают 2 часа до 0—10° и 2 часа до 60° и получают **III**, выход 80%, и 1,8 *г* **II**. В-во **III** — бесцветная, дымящая жидкость, разъедает стекло, хорошо растворима в $C_6H_6$, $CHCl_3$ и $CCl_4$, взаимодействует с водой, спиртами, к-тами и аминами.

С. Иоффе

**6Ж287. Производные флуорена. VIII. Фторфлуорены. II.** Fletcher T. Lloyd, Namkung Moses J., Pan Hsi-Lung, Wetzel William H. Derivatives of fluorene. VIII. Fluorofluorenes. II. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 6, 996—1000 (англ.).—Для изучения канцерогенного действия синтезированы фторпроизводные 2-ацетамидофлуорена $FC_{13}H_8NHCOCH_3$-2 (**I**) (F в положении 1, 4, 5 или 8). Из *м*-нитроанилина (**II**) через 2-амино-4-нитройодбензол (**III**) получен 2-фтор-4-нитройодбензол (**IV**), который в результате конденсации с *о*-$BrC_6H_4COOR$ (**V** R = $C_2H_5$ или $CH_3$) с последующими гидролизом и циклизацией дал 2-нитро-4-фторфлуоренон-9 (**VI**); последний превращен в 2-амино-4-фторфлуоренон-9 (**VII**), 2-амино-4-фторфлуорен (**VIII**) и 4-**I** (здесь и далее цифра при **I** указывает на положение атома F). Синтез 5-**I** осуществлен, исходя из 4-аминофлуоренона (**IX**) через 4-фторфлуоренон (**X**), 2-нитро-5-фторфлуоренон (**XI**), 2-амино-5-фторфлуоренон (**XII**) и 2-амино-5-фторфлуорен (**XIII**). Кроме того, из **X** получен 4-фторфлуорен (**XIV**), а из **XII** получен 2-ацетамидо-5-фторфлуоренон (**XV**). Из 2-нитро-8-аминофлуорена (**XVI**) через 2-нитро-8-фторфлуорен (**XVII**) и 2-амино-8-фторфлуорен (**XVIII**) получен 8-**I**. Не удалась попытка синтеза 8-**I** из 1-аминофлуоренона (**XIX**), который превращен через 1-фторфлуоренон (**XX**) в 2-нитро-8-фторфлуоренон (**XXI**). Последний также образуется при окислении **XVII** $Na_2Cr_2O_7$ в лед. $CH_3COOH$. Из **XVIII** через 2-трифторацетамидо-8-фторфлуорен (**XXII**), 2-трифторацетамидо-7-нитро-8-фторфлуорен (**XXIII**), 2-амино-7-нитро-8-фторфлуорен (**XXIV**), 1-фтор-2-нитрофлуорен (**XXV**) и 1-фтор-2-аминофлуорен (**XXVI**) синтезирован 1-**I**. Кроме того, **XXV** окислен в 1-фтор-2-нитрофлуоренон (**XXVII**). Для изучения ориентирующего влияния фтора из 5-**I** получен 2-ацетамидо-3-нитро-5-фторфлуорен (**XXVIII**) и после гидролиза 2-амино-3-нитро-5-фторфлуорен (**XXIX**), который превращен в известный 2-трифторацетамидо-3-нитро-5-фторфлуорен (**XXX**). При попытке замещения аминогруппы в 1-амино-2-диметиламинофлуорене (**XXXI**) через соответствующий диазоборфторид (**XXXII**) в результате монодеметилирования образовался 2-метиламинофлуорен (**XXXIII**). Прибавляют к **II** по каплям за 6 час. при 80—82° небольшой избыток JCl с последующим нагреванием (18 час., 80°) и получают **III** (здесь и далее при описании в-в указаны выход в % и т. пл. в °С), 39—46, 160—161. 0,18 моля **III** в 160 *мл* 48—50%-ной $HBF_4$ диазотируют, образовавшийся диазоборфторид (выход 92,5%) в смеси с 2 объемн. ч. песка нагревают в слабом вакууме 30 мин. при 167—170°, выделяется **IV**, 44, 128,5—129,5 (из $CH_3OH$). Из 0,073 моля **IV** и 0,15 моля **V** в присутствии 60 *г* порошка Cu в условиях конденсации по Ульману (при R = $CH_3$ при 215—220°; при

R = $C_2H_5$ на 15—20° ниже) с последующей обработкой (см. сообщение VII, РЖХим, 1961, 3Ж227) образовался **VI**, 43, 196—197 (из бзл.-$CH_3OH$). Смесь 0,95 *г* **VI**, 4 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 4 *мл* конц. HCl и 3 *мл* спирта кипятили 15 мин., осадок отделили, обработали 150 *мл* 2 н. NaOH и получили **VII**, 97, 251,5—252,5 (из толуола). Р-р 0,03 моля **VII**, 10,8 *мл* 85%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 4,6 *г* NaOH в 130 *мл* этиленгликоля нагревали 2,5 часа при 178—180° (т-ра бани) и 3,5 часа при 210° (т-ра бани) и после обработки холодной водой получили **VIII**, 90, 121—123,5 (из бзл.), и **4-I**, 93, 196—197,5 (из водн. сп.). Смесь 0,7 моля **IX**, 420 мл 48—50%-ной $HBF_4$ и 250 *мл* воды нагрели до растворения и охладили до 0—5°, через 30 мин. после диазотирования отделили диазоборфторид, выход 93—98,5%; 39,6 *г* последнего в 1 *л* толуола нагревали при 60—65° до прекращения выделения газа, затем смесь нагрели до кипения и из фильтрата выделили **X**, 67, 161—162,5 (из сп.). При нагревании диазоборфторида **IX** в смеси с песком (45 мин., 80—85°) выход **X** 61%. Смесь 2 *г* **X**, 5 *г* красного Р, 6 *мл* 48—50%-ной HJ и 50 *мл* $CH_3COOH$ кипятили 40 час., остаток после отгонки р-рителя из фильтрата обработали кипящим петр. эфиром и получили **XIV**, 86, 38—39. К 80 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 80 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,50) при 35° медленно прибавили 16,6 *г* **X**, добавили 12 *мл* конц. $H_2SO_4$, причем т-ра поднялась до 56°, выделился **XI**, 65, 211,5—213. Смесь 0,205 моля **XI**, 200 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 200 *мл* конц. HCl и 125 *мл* спирта осторожно нагрели и после замедления р-ции кипятили 20 мин., осадок отделили, обработали 2 н. NaOH и получили **XII**, 90—97, 204—205 (из толуола); **XV**, —, 245—246. Смесь 0,047 моля **XII**, 22 *г* красного Р, 30 *мл* 47%-ной HJ и 250 *мл* лед. $CH_3COOH$ кипятили 24 часа, остаток после отгонки р-рителя обработали водой, профильтровали, обработали водн. $NH_3$ и извлекли *н*-гексаном **XIII**, 48, 85—87, из которого получили **5-I**, выход 87%. Восстановлением **XII** аналогично **VII** с последующим ацетилированием получили 49% **5-I**. После диазотирования 25,2 *г* **XVI** в смеси 270 *мл* 48—50%-ной $HBF_4$ и 270 *мл* 85%-ной $H_3PO_4$ диазоборфторид понемногу прибавили к 400 *мл* кипящего толуола и после кипячения 1 час получили **XVII**, 75—80, 143—143,5 (из сп.). Из 12 *г* **XVII**, 12 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и скелетного Ni в смеси 0,5 *л* толуола и 0,5 *л* спирта получили **XVIII**, 95, 139—139,5 (из лигр.), и **8-I**, 189—190 (из сп.). Из 4 *г* **XIX** в смеси 22 *мл* $HBF_4$ и 4 *мл* воды после диазотирования получили диазоборфторид (выход ~100%, т. разл. ~140°), который разложен нагреванием в 100 *мл* ксилола (1 час, кипячение), получили **XX**, 78,5, 110—111,5 (из сп.). К смеси 15 *мл* $CH_3COOH$ и 15 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,5) при 35° прибавили 3 *г* **XX** и по растворении 3 *мл* конц. $H_2SO_4$, по охлаждении смесь разбавили водой и получили **XXI**, 74, 210—211 (из бзл.). К р-ру 0,072 моля **XVIII** в 200 *мл* горячего $C_6H_6$ медленно прибавили смесь 0,095 моля $(CF_3CO)_2O$ (**XXXIV**) и 100 *мл* $C_6H_6$ и после кипячения 20 мин. выделился **XXII**, 98, 195—195,5 (из сп.). К р-ру 23 *г* **XXII** в 230 *мл* лед. $CH_3COOH$ при 50° прибавили 23 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,42) и затем при 60° 3 *мл* конц. $H_2SO_4$, по охлаждении выделился **XXIII**, 71, 245—245,5 (из толуола). К взвеси 0,036 моля **XXIII** в 1 *л* кипящего спирта прибавили 30 *мл* водн. р-ра 5 *г* NaOH и смесь кипятили 15 мин., выделился **XXIV**, 94,5, 231—231,5 (из сп.). К смеси 160 *мл* конц. HCl и р-ра 0,035 моля $NaNO_2$ в 20 *мл* воды за 10 мин. при 0° прибавили 0,019 моля **XXIV** и через 1 час (0°) добавили 160 *мл* охлажд. 50%-ной $H_3PO_2$, после перемешивания (3 часа) и выдержки (36 час., 3°; 2 часа, 40°; 16 час., 3°) отделили **XXV**, 60, 181—181,5 (из толуола). Восстановлением **XXV** получили **XXVI**, 96, 113—114 (из сп.); **1-I**, 96, 182—183 (из сп.). К кипящему р-ру 1 *г* **XXV** в 30 *мл* лед. $CH_3COOH$ прибавили 3 *г* $Na_2Cr_2O_7$, жидкость кипятили до объема 5 *мл*, добавили еще 30 *мл* лед. $CH_3COOH$ и снова кипятили до объема 5 *мл*, выделился **XXVII**, 75,5, 243,5—244 (из толуола). К р-ру 1 *г* **5-I** в 10 *мл* лед. $CH_3COOH$ при 50° прибавили 1 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,42) и жидкость нагрели до 55°, образовался **XXVIII**, 84,5, 241—246 (разл.; из сп.). При кипячении со смесью спирта и конц. HCl (15 час.) из **XXVIII** получен **XXIX**, 88, 238—239 (из сп.). Из **XXIX** и **XXXIV** в $C_6H_6$ получен **XXX**, ~100, 201,5—202,5. К р-ру 5 *г* **XXXI** в 38 *мл* 50%-ной $HBF_4$ и 15 *мл* воды при 0° прибавили 5 *мл* водн. р-ра 1,75 *г* $NaNO_2$, причем образовался **XXXII**, выход 80%, т. разл. 110°. Эту соль кипятили 30 мин. с 140 *мл* $C_6H_6$, р-ритель удалили, остаток обработали водн. $NH_3$ и извлекли 100 *мл* толуола **XXXIII**, 31, 78—78,5 (из циклопентана). Т-ры плавления исправлены. Сообщение VII см. РЖХим, 1961, 3Ж227.

А. Берлин

**6Ж288. Синтез простых эфиров ферроценилкарбинола.** Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Устынюк Ю. А., Шиловцева Л. С. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 3, 554—555.—Исходя из $RCH_2N(CH_3)_3J$ (**I**: здесь и далее R = $C_5H_5FeC_5H_4$) и $RCH_2N(CH_3)_2C_2H_5Br$ (**II**) синтезирован ряд эфиров $RCH_2OR'$ [**IIIа—з**, где **а** R′ = $CH_3$, **б** R′ = $C_2H_5$, **в** R′ = $CH_2CH{=}CH_2$, **г** R′ = $CH_2C_6H_5$, **д** R′ = α-фурил, **е** R′ = $C(CH_3)_3$, **ж** R′ = *н*-$C_9H_{19}$, **з** R′ = *н*-$C_{10}H_{21}$]. Р-р 6 *г* **I** и 6 *г* NaOH в 100 *мл* абс. $CH_3OH$ нагрели 12 час., смесь вылили в воду и извлекли петр. эфиром **IIIа** (здесь и далее при описании в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С, для жидких в-в $n^{20}D$), 83, 118,5—119,5/3, 1,5996. Аналогично получены **IIIб**, 63, 117—118/3, 1,5850; **IIIв**, 60, 120—121/2,5, 1,5908; **IIIг**, 80, 88—89 (из петр. эф.; очищен хроматографически на $Al_2O_3$); **IIIд**, 58, 49,5—50,5 (из петр. эф.). **IIIг** получен также без NaOH (выход 55%) и нагреванием 10 час. 1 *г* $RCH_2OH$ и 10 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ с 0,5 *г* $B_2O_3$, выход 75%. 1,5 *г* **I**, 1,5 *г* NaOH и 40 *мл* $(CH_3)_3COH$ нагрели 14 час. и вылили в 250 *мл* петр. эфира, в осадке — непрореагировавший **I** (33%). Р-р в петр. эфире хроматографирован на $Al_2O_3$, выделено 0,1 *г* **IIIе**, т пл. 73,5—74° (из петр. эф.), и 0,2 *г* $(RCH_2)_2O$ с т. пл. 129,5—130°. **II** получили сливанием р-ра $RCH_2N(CH_3)_2$ в бензоле с р-ром $C_2H_5Br$ в эфире, т. разл. 160—163°. **IIIж** получили нагреванием 8 час. смеси 1,5 *г* **II** с 2,5 *мл* *н*-$C_9H_{19}OH$ при 80—100°, продукт р-ции извлекли петр. эфиром и очистили хроматографически на $Al_2O_3$, 28, 22,5—23,5 (из $CH_3OH$). Аналогично синтезирован **IIIз**, 30, 35—37 (из $CH_3OH$).

Н. Несмеянов

**6Ж289. 1-(1′-галоидферроценил)-борные кислоты в синтезе производных ферроцена.** Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Никонова Л. А., Докл. АН СССР, 1960, **131**, № 5, 1088—1091.—В продолжение исследования (см. РЖХим, 1960, № 6, 22477) получены $XC_5H_4FeC_5H_4B(OH)_2$ (**I**) исходя из ферроцендиборной-1,1′-к-ты (**II**). Строение **I** подтверждено получением соответствующих галоидоферроценов после гидролиза **I** в присутствии солей Zn. **I** реагирует с $HgX_2$ с образованием $XC_5H_4FeC_5H_4HgX$ (**III**), легко симметризующихся действием $Na_2S_2O_3$. Действием $J_2$ на **III** (X = Cl) получен $XC_5H_4FeC_5H_4J$ (**IV** X = Cl) и на **III** (X = Br) получен **IV** (X = Br). При действии $CuCl_2$ на **I** (X = Br) образуется лишь $ClC_5H_4FeC_5H_4Cl$, т. пл. 75—77° (из сп.). К 3,1 *г* **II** и 7 *мл* $CH_3OH$ добавили 4,7 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 75 *мл* воды и 60 *мл* $C_6H_6$, смесь кипятили 2,5 часа при перемешивании, бензольный слой отделили, а водн. кипятили с непрореагировавшей **II** в 70 *мл* $C_6H_6$, бензольные р-ры упарили, **I** (X = Cl) извлекли 10%-ным KOH и осадили 10%-ной $H_2SO_4$, выход 52%, т. пл. 159—161° (из воды). Аналогично получен **I** (X = Br), выход 65%, т. пл. 155—157° (из воды). Нагреванием **I** (X = Cl) с $ZnCl_2$ и отгонкой с паром получили хлорферроцен, выход 79%, т. пл. 57—58° (из сп.). Аналогично из **I** (X = Br) и $ZnBr_2$ получили с выходом 88% бромферроцен, т. пл. 32—33° (из $CH_3OH$). К горячему р-ру 0,27 *г* **I** (X = Cl) в 5 *мл* спирта прилили водно- ацетоновый р-р 0,28 *г* $HgCl_2$

выход **III** (X = Cl) 88%, т. пл. 144,5—145° (из ацетона). Аналогично с выходом 84% получен **III** (X = Br), т. пл. 146,5—147° (из ацетона). **III** (X = Cl) симметризовали 50%-ным р-ром $Na_2S_2O_3$, выход ди-1-(1′-хлорферроценил)-ртути 95%, т. пл. 151—152° (из ксилола-$C_6H_{12}$). Из **III** (X = Br) получены ди-1-(1′-бромферроценил)-ртуть, выход 94%, т. пл. 135—136° (из $CH_3NO_2$). Добавлением 3 *г* $J_2$ в ксилоле к 1 *г* **III** (X = Cl) в 10 *мл* горячего ксилола получили осадок, который после обработки $Na_2S_2O_3$ дал растворимый в эфире **IV** (X = Cl), выход 64%, т. пл. 42—44° (из $CH_3OH$). Аналогично синтезировали **IV** (X = Br), выход 76%, т. пл. 28—30°.

Н. Несмеянов

6Ж290. **Ферроценсульфиновые кислоты.** Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А., Лукьянова И. Г. «Докл. АН СССР», 1960, **132**, № 4, 853—856.— Получена $HSO_2$—A—$SO_2H$ (**I**; здесь и далее **A** = $C_5H_4FeC_5H_4$) и изучены р-ции этой к-ты и H—A—$SO_2H$. При сливании водн. р-ра H—A—$SO_2Na$ (**II**) со спирт. р-ром $HgCl_2$ образуется H—A—HgCl с выходом 100%. К суспензии 0,37 *г* **II** в спирте добавили 0,5 *г* $SnCl_2$, выпал осадок $(H—A—S)_2Sn$, выход 74%, при подкислении выделили H—A—SH, идентифицированный в виде H—A—$SCOC_6H_5$. Суспензию 1,8 ммоля **II** и 1,8 ммоля $(C_6H_5)_3CCl$ в эфире нагревали 4 часа и получали H—A—$SO_2C(C_6H_5)_3$, т. пл. 220—221° (разл.; из $C_4H_9OH$). Спирт. р-р 0,55 *г* **II** и 0,5 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ нагревали 4 часа, р-ритель отогнали, извлекли бензолом H—A—$SO_2CH_2C_6H_5$, выход 80%, т. пл. 144—146° (из сп.; очищен хроматографированием на $Al_2O_3$). Смесь 1,8 ммоля **II** и 3,5 ммоля пикрилхлорида нагревали в спирте 1 час и отделили H—A—$SO_2C_6H_2(NO_2)_3$, выход 88%. Р-р 3,6 ммоля H—A—$CH_2N(CH_3)_3J$ в 150 *мл* воды прилили к р-ру 3,2 ммоля **II** в 70 *мл* воды, смесь нагревали 3 часа при 80—90° и 2 часа при кипении, получили H—A—$CH_2SO_2$—A—H, выход 92%, т. разл. >175—180°. Р-р 6 *г* $ClSO_2ASO_2Cl$ в бензоле нагревали с 10 *г* Zn-пыли и 1 *мл* воды 3—4 часа, за это время трижды добавили по 2 *г* Zn и по 0,5 *мл* воды, осадок отделили и обработали горячим р-ром соды, при 0° подкислили конц. HCl, выпал осадок **I**, выход 56%, т. разл. 126—128°; $NaSO_2ASO_2Na \cdot 3H_2O$, т. разл. 290—298° (из сп.). При обработке ее р-ром $HgCl_2$ образуется ClHg—A—HgCl.

Н. Несмеянов

6Ж291. **Некоторые кислородсодержащие производные ферроцена.** Goldberg Stanley I. Some oxygen-containing ferrocenes. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 3, 482—483 (англ.).—К 30 ммолям ферроцена (**I**) в 50 *мл* $CH_2Cl_2$ при 0° добавили за 1 час 20 ммолей $AlCl_3$ и затем за 1 час охлажд. р-р 10 ммолей $(COCl)_2$, через 2 часа (~20°) смесь вылили на лед, р-ритель выпарили и **I** удалили из остатка возгонкой в вакууме, продукт р-ции диферроценилкетон очистили хроматографически на $Al_2O_3$, выход 0,5%, т. пл. 206,5—207° (из бзл.). Восстановлением неочищ. $RC_5H_4FeC_5H_4R'$ (**II**, где R = R′ = COCl) получили на основании ИК-спектров неочищ. **II** (R = R′ = CHO) (**IIa**). 10 ммолей **II** (R = R′ = COOH) в 100 *мл* $PCl_3$ кипятили в токе $N_2$ 24 часа, $PCl_3$ отогнали в вакууме, к полученному неочищ. **II** (R = R′ = COCl) в 50 *мл* $(CH_3OCH_2CH_2)_2O$ (**III**) при —78° прилили за 1 час р-р 30 ммолей $LiAl[—OC(CH_3)_3]_3H$ в 15 *мл* **III**, через ~12 час. смесь вылили на лед, осадок промыли р-ром NaOH и извлекли горячим $C_2H_5OH$ 1,75 *г* **IIa**, т. разл. >200°. Неочищ. **II** (R = R′ = COCl) при обработке $CH_3OH$ дает с хорошим выходом **II** (R = R′ = $COOCH_3$). К р-ру 3,36 *г* **I** в эфире при 0° прилили водн. р-р соли диазония (из 2,97 *г* *п*-$NH_2C_6H_4OC_6H_5$), нейтрализованный $CH_3COONa$; после перемешивания 30 мин. при 0° и 40 мин. при ~20° водн. слой отделили и обработали Zn и конц. HCl, затем экстрагировали эфиром, твердый остаток после отгонки эфира экстрагировали петр. эфиром в аппарате Сокслета, р-ритель отогнали, **I** (1,39 *г*) удалили из остатка возгонкой и получили 3,19 *г* **II** (1,39 *г*) удалили из остатка возгонкой и получили 3,19 *г* **II** (R = H, R′ = *п*-$C_6H_5OC_6H_4$) с т. пл. 129,5—130,5° (из *н*-$C_3H_7OH$). Р-цией **I** с *м*-$ClN_2C_6H_4OC_6H_5$ в тех же условиях получили *бис*-(3-феноксифенил)-ферроцен, который очистили хроматографически и путем двух молекулярных возгонок, выход 8,5%, жидкость; на основании данных ИК-спектра сделан вывод, что обе феноксифенильные группы связаны с одним ядром.

Н. Несмеянов

6Ж292. **Органические соединения марганца. III. Продукты замещения метилциклопентадиенилмарганецтрикарбонила.** Riemschneider Randolph, Kassahn Horst-Günter. Manganorganische Verbindungen. III. Substitutionsprodukte des Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls. «Chem. Ber.», 1959, 92, № 12, 3208—3213 (нем.).—В доп. к ранее полученным производным $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ (**I**) (см. сообщение II, РЖХим, 1960, № 3, 9322) синтезированы по р-ции Фриделя — Крафтса кетоны $CH_3(RCO)C_5H_3Mn(CO)_3$ (**II**), а также циклич. кетоны $CH_3(COXCO)C_5H_2Mn(CO)_3$ [**IIIa—б**, где **а** X = $(CH_2)_4$, **б** X = *п*-$(C_6H_4)$]. Р-ции проведены в $CS_2$ с хлорангидридами к-т в обычных условиях. **II** (R = $C_6H_5$) выделен в виде 2 изомеров с т. пл. 120—121° (выход 47,3%) и 57—58,5° (выход 32,2%). В случае **II** (R = *п*-$ClC_6H_4$) получены 2 изомера: а) выход 38,5%, т. пл. 92—93°, и б) выход 26%, т. пл. 72—73°. **IIIa** разделен на 2 изомера с т. пл. 79—81° и 149—151,5°. **IIIб** выделен в виде 3 изомеров с т. пл. 151°, 157—159° и 199—201°. Р-ция **I** с $ClCH_2CH_2COCl$ привела к отщеплению HCl и образованию **II** (R = $CH_2$=CH) с т. кип. 128—130°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,6095. Из кетонов **II** действием R′MgX получены соответствующие третичные спирты $CH_3(CRR'OH)C_5H_3Mn(CO)_3$ (выходы 65—85%), которые дегидратированы при 200° с $KHSO_4$. Приводятся R в **II**, R′ в R′MgX, т. кип. в °С/*мм*, и $n^{20}D$ третичного спирта, продукт дегидратации, его т. кип. в °С/*мм* и $n^{20}D$: $CH_3$, $CH_3$ 113—114/1, 1,5731, $CH_2=C(CH_3)$-$C_5H_3(CH_3)Mn(CO)_3$, 88,5/0,6, 1,5910; $CH_3$, $C_2H_5$, 129—130/1,7, 1,5680, $CH_3CH=C(CH_3)C_5H_3(CH_3)Mn(CO)_3$, 103/0,8, 1,5870; $CH_3$, $C_6H_5$, 182—183/2,8, 1,6116, $CH_2$==$C(C_6H_5)C_5H_3(CH_3)Mn(CO)_3$ (**IV**), 128/0,4, 1,6227; $C_6H_5$, $CH_3$, 153—155/0,7, 1,6122, **IV**, 137/0,8, 1,6229. Р-цией **II** (R = $C_6H_5$) с $CH_3MgJ$ получен карбинол с т. пл. 70—71,5°. Из **II** (R = $C_6H_5$) и $C_6H_5MgBr$ получен карбинол с т. пл. 119,5—121,5°. Все операции проведены в токе азота. Приведены константы **I**: т. кип. 233°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,588; $n^{30}D$ 1,583.

Н. Несмеянов

6Ж293. **Синтезы соединений, меченных изотопами. I. Синтез метакриловой-(1-$C^{14}$) кислоты и ее метилового эфира.** Urban J. Synthesen von mit Isotopen markierten Verbindungen. I. Synthese der Methacrylsäure -1-$^{14}C$ und ihres Methylesters. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1959, **24**, № 12, 4050—4053 (нем.; рез. русск.)—Раствор 910 *мг* KCN и 65 *мг* $KC^{14}N$ (активность 8,5 *μкюри/мг*) в 20 *мл* воды прибавляли по каплям к 5 *мл* 48%-ной $H_2SO_4$ при 80°. Образующийся $HC^{14}N$ отгоняли в токе $N_2$ и конденсировали охлаждением твердый $CO_2$, затем $H_2SO_4$ нагревали до 90°, прибавляли 10 ммолей KCN в 3 *мл* воды и вновь отгоняли KCN, выход $HC^{14}N$ 92%. К охлажд. $HC^{14}N$ прибавляли 3—5 *мг* $K_2CO_3$ и 23 ммоля ацетона. Через 1 час при —40° полученный циангидрин ацетона-$C^{14}$ (**I**) стабилизировали добавкой 2—3 капель 98%-ной $H_2SO_4$. 22 ммоля **I** прибавляли при т-ре < 75° к 2 *мл* 98%-ной $H_2SO_4$, содержащей 20 *мг* порошкообразной Cu, а затем смесь нагревали 30 мин. до 130°. К р-ру метакриламида-$C^{14}$ (**II**) прибавляли 20 *мг* гидрохинона (**III**), 1,6 *мл* воды и 1,8 *мл* $CH_3OH$, кипятили 2,5 часа, прибавляли 20 *мг* **III** и полученный метилметакрилат-(1-$C^{14}$) перегоняли с водяным паром, выход 75—78%. К азеотропной смеси **III** с водой прибавляли 2-кратный объем $CH_3OH$, 10 *мг* перекиси бензоила и полимеризовали при кипячении (48 час.), выход полимера 90%, активность 200 *μкюри/мг*. К р-ру **II** прибавляли 30 *мг*

III и 3,6 *мл* воды, кипятили 1 час, после добавки еще 40 *мг* III полученную метакриловую-$C^{14}$ к-ту (**IV**) перегоняли с водяным паром, выход ~70%. Добавлением $H_2O_2$ и кипячением получен полимер **IV**.
A. Emr

6Ж294. **Синтезы соединений, меченных изотопами. II. Синтез тиоспазмина-$S^{35}$.** P i t á k O., Z i k m u n d J. Synthesen von mit Isotopen markierten Verbindungen. II. Synthese von Thiospasmin-$^{35}$S. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1959, **24**, № 12, 4053—4054 (нем.; рез. русск.).—Синтезирован йодид 2-(фенилциклогексилацетокси)-этилдиметилсульфония-$S^{35}$ (**I**), обладающий спазмолитич. действием (см. РЖХим, 1954, № 12, 30564; 1955, № 4, 5596). Смесь 0,375 *г* $(NH_2)_2C{=}{=}S^{35}$ (активность 24,9 *μкюри/мг*), 5 *мл* ацетона и 1 *мл* $CH_3J$ кипятили 1 час, упаривали, прибавляли 1 *мл* 5 н. NaOH и колбу нагревали открытым пламенем 90 мин., образующийся $CH_3S^{35}H$ высушивали при помощи $CaCl_2$, $P_2O_5$ и поглощали при −70° в 20 *мл* эфира. К эфирному р-ру прибавляли эфирный р-р 0,5 *M* $(C_6H_5)_3CNa$ до появления красного окрашивания. Выделившийся $CH_3S^{35}Na$ смешивали с 5 *мл* ацетона и 1,625 *г* бромэтилового эфира фенилциклогексилуксусной к-ты и кипятили 2,5 часа, выход метилмеркаптоэтилового эфира фенилциклогексилуксусной-$S^{35}$ к-ты (II) 1,2 *г*, т. кип. 158°/0,5 *мм*; при р-ции 1,2 *г* II с 1 *мл* $CH_3J$ (3 суток) выделяется **I**, выход 1,233 *г*, т. пл. 103° (активность 4,083 *μкюри/мг*).
A. Emr

6Ж295. **Синтез органических веществ, меченных изотопами. III. Синтез 2,3-дихлор-4-(*п*-метоксифенил)-4-кротолактона-$OC^{14}CH_3$.** K u č e r a J. Organické látky značené izotopy. III. Syntéza 2,3-dichlor-4-(p-methoxyfenyl)-4-krotonlaktonu-($O^{14}CH_3$). «Českosl. farmac.», 1960, **9**, № 6, 298—299 (чешск.; рез. русск., англ., нем.).—Синтезирован меченный 2,3-дихлор-4-(*п*-метоксифенил)-4-кротолактон-$OC^{14}H_3$ (I). Метилированием фенолята натрия метилйодидом-$C^{14}$ в водно-диоксановом р-ре приготовлен анизол-$OC^{14}H_3$, конденсированием которого с мукохлорной кислотой в избытке полифосфорной к-ты при 60° получен I, выход 28,3% (из расчета на исходный метилйодид-$C^{14}$), активность 0,718 *μкюри/г*.
Резюме автора

6Ж296. **Разработка синтезов органических соединений, меченных изотопом $N^{15}$.** Г е л л е р Б. А., С а м о с в а т Л. С. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 5, 1590—1594.—Разработаны методы получения $C_6H_5CON^{15}H_2$ (I), $C_6H_5N^{15}H_2$ (II), α- и β-нафтиламина-$N^{15}$ (α- и β-III) и $C_6H_5N^{15}O_2$ (IV). К р-ру 0,16 моля $N^{15}H_4NO_3$ в 80 *мл* воды, покрытому слоем (1—2 *мм*) $C_6H_6$, добавляют под $C_6H_6$ 0,338 моля NaOH в 60 *мл* воды и 0,159 моля $C_6H_5COCl$ в 600 *мл* $C_6H_6$, смесь перемешивают 1—1,5 часа, охлаждают льдом, отфильтровывают I, из водн. слоя дополнительно извлекают I $CHCl_3$, выход 93—96%, т. пл. 126°. К охлажд. льдом р-ру 20 *г* NaOH в 190 *мл* воды прибавляют при перемешивании 11 *мл* $Br_2$, постепенно 20 *г* I, оставляют при 0° на 20—30 мин., после добавления 11,4 *г* NaOH в 31 *мл* воды нагревают при 100° 40—50 мин., II отгоняют с паром. Остаток подкисляют HCl, кипятят 15 мин., подщелачивают и отгоняют с паром дополнительно II, из отгонов II извлекают эфиром, выход 84—87%. Нагревают в ампуле 8—10 час. при 280° 0,057 моля $N^{15}H_4Cl$, 0,017 моля α-нафтола, 7,2 *г* безводн. $CH_3COONa$ и 3 *мл* лед. $CH_3COOH$, осадок кипятят в 100 *мл* 1,2%-ного NaOH 30 мин., охлаждают льдом, фильтруют, осадок вновь кипятят с 100 *мл* 6%-ной HCl 1 час, горячий р-р фильтруют, фильтрат после обработки NaOH экстрагируют эфиром, экстракт и фильтрат после обработки HCl подщелачивают 10 *г* NaOH, α-III отгоняют с паром, выход 77—82%. Аналогично получают β-III, выход ~68%, т. пл. 110—113°. К 0,25 моля $NaN^{15}O_3$ и 0,62 моля $C_6H_6$ при 60—62° (перемешивание) прибавляют 1 час 135 *мл* 80%-ной $H_2SO_4$, нагревают 1 час при 70—74°, разбавляют при охлаждении 200 *мл* ледяной воды, отделяют **IV**, из кислотного слоя бензолом дополнительно извлекают **IV**, из соединенных экстрактов IV отгоняют с паром, выход 91—94%. Описаны методы регенерации $N^{15}$ в виде $N^{15}H_4Cl$ из остатков после выведения основных продуктов. Предварительное сообщение см. РЖХим, 1958, № 23, 77761.
Т. Шаткина

6Ж297. **Получение 6-меркаптопурина и рибозида 6-меркаптопурина реакцией обмена с элементарной серой-$S^{35}$.** M o r á v e k J., N e j e d l ý Z. Labelling of 6-mercaptopurine and 6-mercaptopurine riboside by an exchange reaction with elementary sulphur-$^{35}$S. «Chemistry and Industry», 1960, № 19, 530—531 (англ.).—6-меркаптопурин кипятят 6 час. с $S^{35}$ в пиридине, смесь упаривают в вакууме, 6-меркаптопурин-$S^{35}$ извлекают горячей водой, выход 85%. 6-меркапто-9-β-D-рибофуранозилпурин-$S^{35}$ получают аналогично при кипячении 3 часа, выход 76%. Аналогично получены меченные $S^{35}$тиогуанин и его рибозид, 2-окси-6-меркаптопурин и 2-метил-6-меркаптопурин.
Т. Шаткина

6Ж298. **I. О конкурирующих реакциях окисления в двухфазовой системе. II. Исследование окислительной циклизации полиеновых соединений.** O b e r h ä n s l i P e t e d. I. Über kompetitive Oxydationsreaktionen in Zweiphasensystemen. II. Versuche zur oxydativen Cyclisation von Polyenverbindungen. Diss., Dokt. techn. Wiss., Techn. Hochschule Zürich. Zürich, Juris-Verl., 1960, 85, S., ill. (нем.)

6Ж299. **Синтез некоторых полифениловых углеводородов на основе ацетиленовых соединений.** Ш в а р ц б е р г М. С. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии Вост.-Сиб. фил. Сиб. отд. АН СССР, Иркутск, 1960

---

**См. также разделы** *Промышленный органический синтез. Промышленный синтез красителей. Лекарственные вещества и рефераты*: Соединения алифатич. 6Б576; ароматич. 6С242; гетероциклич. 6С1479

## ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. А. Аксанова, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, И. С. Лишанский, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

6Ж300. **Взаимодействие моновинилдиацетон-D-глюкозы со спиртом и органическими кислотами.** М и х а н т ь е в Б. И., Л а п е н к о В. Л. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, **3**, № 3, 560—561.—При взаимодействии 3-винил-1 : 2, 5 : 6-диизопропилиден-D-глюкозы (I) с *н*-$C_4H_9OH$, HCOOH и $CH_3COOH$ получены соответственно 3-(*н*-бутокси-2-этилиден)-(**II**), 3-(формокси-2-этилиден)-(**III**) и 3-(ацетокси-2-этилиден)-1 : 2, 5 : 6-диизопропилиден-D-глюкоза (**IV**). При перемешивании и охлаждении (−1°) к смеси 10 *г* I и 2,6 *г* *н*-$C_4H_9OH$ прибавляют 1—2 капли конц. $H_2SO_4$, через 3—4 часа разбавляют эфиром, нейтрализуют $K_2CO_3$, фильтрат трижды перегоняют в вакууме, получают II, выход 41,6%, т. кип. 127—128°/1—1,5 *мм*, $d_{20}^{20}$ 1,0450, $n^{20}D$ 1,4450. Аналогично из 10 *г* 1 : 2,5 : 6-диизопропилиден-D-глюкозы и 70 *г* *н*-$C_4H_9OCH{=}CH_2$ получают 6,1 *г* **II, выход 44,2%**. Из 7,2 *г* I и 6 *г* безводн. HCOOH при охлаждении (−7°) 4 часа с последующей перегонкой в вакууме получают **III**, выход 62,6%, т. кип. 106—107°/1—1,5 *мм*, $d_{20}^{20}$ 1,1780, $n^{20}D$ 1,4590. Аналогично из 9 *г* **I** и 18 *г* лед. $CH_3COOH$ (48 час., 20°) получают 4,5 *г* **IV**, выход 41,3%, т. кип. 116—118°/1—1,5 *мм*, $d_{20}^{20}$ 1,1610, $n^{20}D$ 1,4540.
Б. Дмитриев

6Ж301. **N-ацилирование 2-амино-2-дезокси-D-глюкозы смешанными ангидридами карбоновых кислот.** I n o u y e Y o s h i y u k i, O n o d e r a K o n o s h i n, K i t a o k a S h o z a b u r o, H i r a n o S h i g e h i r o. N-acyla-

tion of 2-amino-2-deoxy-D-glucose with mixed carboxylic acid anhydrides, «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 7, 1265—1267 (англ.).—При взаимодействии D-глюкозамина (I) в $CH_3OH$ со смешанными ангидридами карбоновых к-т (RCOOCOR′) получены N-ацилпроизводные I (II). К р-ру I (получен из 10 *г* хлоргидрата I действием $CH_3ONa$) в 70 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 8 *г* $CH_3COOCOC_6H_5$, выдерживают 1 час при ~20° и ~12 час. в холодильнике, получают 7,1 *г* N-ацетил-I, выход 69%, т. пл. 204° (из $CH_3OH$-воды), $[\alpha]^{14}D$ +41° (*c* 2; вода). Аналогично получены II [приведены N-ацил R и R′, выход в %, т. пл. в °C (из сп.), $[\alpha]D$ (в скобках т-ра), *c* 1; вода]: N-пальмитоил, $C_{15}H_{31}$, $CH_3$, 63, 202—203, —; N-миристоил, $C_{14}H_{29}$, $C_6H_5$, 86, 208—209, +62° (16); N-пальмитоил, $C_{15}H_{31}$, $C_7H_{15}$, 79, 201—202, —; N-бутироил, $C_4H_9$—, $CH_3$, 50, 208—209, +62° (16); N-фталилглицил-, $C_6H_4<(CO)_2>$ $>CH_2$—, $C_6H_5$, 65, 218—219, +48° (18). Тетраацетат последнего в-ва имеет т. пл. 202—203° (из сп.), $[\alpha]^{16}D$ +29° (*c* 1; хлф.).
Б. Дмитриев

**6Ж302. 2-дезокси-D-рибоза. III. Аномеры 1,3,4-трибензоил-2-дезокси-D-рибозы, аномеры 1,3,5-трибензоил-2-дезокси-D-рибозы и некоторые другие производные.** Pedersen Christian, Diehl Harry W., Fletcher Hewitt G., Jr. 2-deoxy-D-ribose. III. The anomeric 1,3,4-tri-O-benzoyl-2-deoxy-D-riboses, the anomeric 1,3,5-tri-O-benzoyl-2-deoxy-D-riboses and certain other derivatives. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 13, 3425—3428 (англ.).—Получены и охарактеризованы кристаллич. аномеры 2-дезокси-D-бензилрибопиранозида (α- и β-I), при гидрогенолизе дибензоатов которых получена 3,4-дибензоил-2-дезокси-β-D-рибоза (II). Бензоилированием II, а также 2-дезокси-D-рибозы (III) получены аномеры 1,3,4-трибензоил-2-дезокси-D-рибозы (α- и β-IV). Взаимодействие диизопропилмеркапталя 5-бензоил-2-дезокси-D-рибозы (V) с $C_6H_5COOAg$ приводит к аномерам 1,5-дибензоил-2-дезокси-D-рибозы (α- и β-VI). Приготовленный при 60° р-р 4 *г* III в 100 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ охлаждают до 25°, насыщают 1,04 *г* HCl (т-ра ⩽ 32°), выдерживают 2 часа, нейтрализуют 8 *г* $Ag_2CO_3$, фильтрат упаривают в вакууме, сироп растворяют в 42 *мл* $C_6H_6$ и прибавляют 30 *мл* $C_5H_{12}$; 4,4 *г* сырого β-I перекристаллизовывают из (*изо*-$C_3H_7)_2O$, этилацетата, выход β-I 45%, т. пл. 106—107°, $[\alpha]^{20}D$ —174° (*c* 0,82; хлф.); 3,4-димезилат, т. пл. 63—64° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —161° (*c* 0,93; хлф.); 3,4-дитозилат, т. пл. 107—108° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —132° (*c* 1,1; хлф.). Объединенные маточные р-ры от β-I упаривают в вакууме, растворяют в 8 *мл* ацетона и охлаждают до —5°, получают 0,64 *г* α-I, выход 9,6%, т. пл. 122—123° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +130° (*c* 0,95; хлф.); 3,4-димезилат, т. пл. 79—80° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ +55,6° (*c* 0,94; хлф.); 3,4-дибензоат, т. пл. 91—92° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ +8,3° (*c* 0,96; хлф.); 3,4-дитозилат, т. пл. 125—126° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ +43° (*c* 1,0; хлф.). 3 *г* β-I бензоилируют в $C_5H_5N$, получают 6 *г* дибензоата, р-р которого в 39 *мл* диоксана гидрируют над 12 *г* Pd-черни в 5 *мл* диоксана, фильтрат упаривают в вакууме, растворяют в 10 *мл* $C_6H_6$, фильтруют через уголь и разбавляют 10 *мл* $C_5H_{12}$, получают 3,7 *г* II, выход 81%, т. пл. 105—106° (из бзл.-$C_5H_{12}$), $[\alpha]^{20}D$ —162° (9 мин.) → —144° (48 час., пост.) (*c* 0,97; хлф.). Аналогично гидрируют 800 *мг* дибензоата α-I и затем бензоилируют в $C_5H_5N$, смесь α- и β-IV разделяют хроматографированием на $Al_2O_3$, вымывая смесью $C_6H_6$-циклогексан (1 : 1), получают 165 *мг* β-IV, т. пл. 159—161° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ —195° (*c* 0,96; хлф.), вымывая $C_6H_6$, получают 56,5 *мг* α-IV, т. пл. 151—152° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ +41,6° (*c* 0,83; хлф.). Прибавляют 0,5 *г* III к смеси 1,43 *мл* $C_6H_5COCl$ и 4 *мл* $C_5H_5N$ (0°), перемешивают и выдерживают при +5° ~12 час., разлагают льдом, получают 1,6 *г* смеси α- и β-IV, которую разделяют дробной кристаллизацией из спирта и метилцеллозольва, получают 110 *мг* β-IV и 30 *мг* α-IV. Перемешивают 2 часа при нагревании смесь 5 *г* V в 80 *мл* $CH_3CN$ и 12 *г* $C_6H_5COOAg$, охлаждают, фильтруют, осадок промывают 20 *мл* $CH_3CN$, фильтрат нагревают 2 часа с 9,2 *г* $C_6H_5COOAg$, охлаждают, осадок промывают эфиром, объединяют с фильтратом и упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 *мл* $CH_2Cl_2$, насыщают $H_2S$, фильтруют через уголь, упаривают в вакууме, растворяют в 25 *мл* $CH_2Cl_2$, промывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и водой, высушивают над $Na_2SO_4$, упаривают, остаток растворяют в 15 *мл* эфира и вносят затравку β-VI, получают 0,6 *г* β-VI, выход 13%, т. пл. 109—112° (из эф.-$C_5H_{12}$), $[\alpha]^{20}D$ —17,6° (*c* 0,6; хлф.); трибензоат, т. пл. 84—87° (из эф.-$C_5H_{12}$), $[\alpha]^{20}D$ —20,0° (*c* 1,09; хлф.). Эфирный маточный р-р от β-VI упаривают, остаток растворяют в смеси $C_6H_6$-эфир (1 : 1) и хроматографируют на $Al_2O_3$, при вымывании эфиром получают 1,15 *г* α-VI, выход 25%, т. пл. 89—90° (из эф.-$C_5H_{12}$), $[\alpha]^{20}D$ +44,5° (*c* 0,65; хлф.); трибензоат, т. пл. 110—112° (из эф.-$C_5H_{12}$), $[\alpha]^{20}D$ +75,3° (*c* 0,38; хлф.). Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 7, 26731.
В. Дмитриев

**6Ж303. Новый и удобный синтез 1-ацетил-2,3,5-трибензоил-β-D-рибофуранозы из гуанозина; исследование сольволиза 2′,3′,5′-трибензоилгуанозина.** Ishikawa Fumiyoshi, Nomura Akihiko, Ueda Tohru, Ikehara Morio, Mizuno Yoshihisa. A new and convenient synthesis of 1-O-acetyl-2,3,5-tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranose from guanosine; some observations on solvolysis of 2′,3′,5′-tri-O-benzoylguanosine. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, **8**, № 5, 380—384 (англ.).—Предложен простой способ получения 1-ацетил-2,3,5-трибензоил-β-D-рибофуранозы (I), необходимой для синтеза рибонуклеозидов и рибонуклеотидов, ацетолизом 2′,3′,5′-трибензоилгуанозина (II) $CH_3COOH$, $(CH_3CO)_2CO$ и $H_2SO_4$. Растворяют при нагревании 2 *г* II в 25 *мл* лед. $CH_3COOH$, охлаждают до 17—18°, прибавляют при перемешивании 1 *мл* конц. $H_2SO_4$ и затем 2—3 *мл* $(CH_3CO)_2CO$, смесь перемешивают 3 часа, отфильтровывают сульфат гуанина, фильтрат выливают в ледяную воду, осадок промывают р-ром $NaHCO_3$, водой, высушивают над $P_2O_5$ в вакууме и хроматографируют на $Al_2O_3$, вымывая $CHCl_3$, получают 0,8 *г* I, выход 48%, т. пл. 129—130° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ +41,2° (*c* 1,92; хлф.). Наряду с I выделены два в-ва, структура которых не установлена: в-во А, т. пл. 111—113°, $[\alpha]^{22}D$ +10,4° (*c* 1,92; хлф.), и в-во Б, т. пл. 223—224° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ —59,0° (*c* 2,07; хлф.).
Б. Дмитриев

**6Ж304. Ацетали и дитиоацетали 2-S-этил-2-тио-D-ксилозы (ликсозы).** Wolfrom M. L., Bebenburg Walter von. Acetals and dithioacetals of 2-S-ethyl-2-thio-D-xylose (lyxose). «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 11, 2817—2819 (англ.).—Из диэтилдитиоацеталя 3,4,5-трибензоил-D-ксилозы (I) получен диэтилдитиоацеталь 3,4,5-трибензоил-2-S-этил-2-тио-D-ксилозы (ликсозы) (II) [2-S-этил-2-тио-D-ксилоза (ликсоза) (III)], а из него синтезирован ряд родственных соединений. Структура II подтверждена следующим образом: II десульфируют (кипятят 24 часа со скелетным Ni), окисляют $NaJO_4$ и получают пропионовый альдегид и $CH_2O$. Пространственное расположение $C_2H_5S$-группы у $C_{(2)}$ не определено. Р-р 0,035 моля I в 200 *мл* $CHCl_3$ и 30 *мл* $C_2H_5SH$ насыщают HCl-газом при 0°, после стояния (24 часа, 20°) выпаривают в вакууме, водн. р-р остатка обрабатывают, как обычно, и получают 30 *г* II, сироп, который дебензоилируют с $C_2H_5ONa$ (экстрагируют эфиром), ацетилируют в $C_5H_5N$ (40 час., 20°) и выделяют диэтилдитиоацеталь 3,4,5-триацетил-III (IV), выход 15 *г*, т. пл. 61—62° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +58,5° (*c* 2,6; ацетон). Дезацетилированием последний (2 *г*) превращают в диэтилдитиоацеталь-III, выход 0,9 *г*, сироп. К суспензии 40 *г* $CdCO_3$ в р-ре 10 *г* IV в 100 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ при 80° приливают р-р 40 *г* $HgCl_2$ в 100 *мл* $C_6H_5CH_2OH$, нагревают 4,5 часа, смесь фильтруют, фильтрат обрабатывают, как обычно, выпаривают в вакууме (1 *мм*), из остатка петр. эфиром экстрагируют дибензальацеталь 3,4,5-триацетил-III, выход 6,5 *г*, т. пл.

61—63° (из сп.-воды), $[\alpha]^{25}D$ +25° (*c* 1,5; ацетон). Из 20 *г* II с $CH_3OH$ аналогичным методом получают диметилацеталь 3,4,5-трибензоил-III, выход 16 *г*, сироп. Его омыляют $CH_3ONa$ до диметилацеталя III (V), выход 6 *г*, сироп, т. кип. 100°/0,05 *мм* (т-ра бани), из которого (0,25 *г*) ацетилированием получают диметилацеталь триацетил-III (VI), выход 0,2 *г*, т. пл. 58—59° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +43° (*c* 2: хлф.). **VI** получают также из **IV** с $CH_3OH$ по тому же методу. **VI** (5 *г*) при омылении $CH_3ONa$ (20°, 24 часа) переходит в **V**, выход 1,1 *г*, $[\alpha]^{20}D$ +38° (*c* 1; хлф.). В. Зеленкова

6Ж305. **Синтез и характеристика 2-(β-D-глюкопиранозилуроновая кислота)-D-ксилопиранозы.** Bowering W. D. S., Timell T. E. Synthesis and characterization of 2-O-(β-D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylopyranose. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 11, 2827—2830 (англ.).—2,3,4-триацетил-1-бром - 1-дезокси - α-D-метилглюкуронат (I) синтезируют по схеме: D-глюкофуранозил-(3 → 6)-лактон → метил-(D-глюкопиранозил)-уронат (с $CH_3OH$ выход ~100%, с $CH_3OH + Na$ 81%, с $CH_3OH + NaOH$, ~100%) → 1,2,3,4-тетраацетил-α- и 1,2,3,4-тетраацетил-β-D-метилглюкуронат (ацетилирование в $C_5H_5H$); при последующей изомеризации в $(CH_3CO)_2O + CH_3COOH + H_2SO_4$ выделяют α-аномер, выход 76% [→ 2,3,4-триацетил-1-хлор-1-дезокси-α-D-метилглюкуронат (в безводн. $CHCl_3$ с $TiCl_4$, 40—45°, 3 часа, выход из α-ацетата 36%, из β-ацетата 81%], или I (в лед. $CH_3COOH$, насыщ. HBr, 20°, кристаллизация из спирта, выход 82%, стабилен в течение недели при 3°). К р-ру 12,9 *г* 3 : 5-изопропилиден-D-метилксилозида в безводн., свободном от спирта $CHCl_3$ прибавляют 90 *г* безводн. $CaSO_4$, 35 *г* $Ag_2O$ и 72 *г* стеклянных бус, встряхивают в темноте 1 час при 20°, прибавляют 90 *мл* I и 4,5 *г* $J_2$, перемешивают в темноте 7 дней. Осадок отделяют, фильтрат пропускают через целит, выпаривают до сиропа, гидролизуют $CH_3ONa$ (кипячение 20 мин.), выпаривают, кипятят сироп в 0,5 н. $H_2SO_4$ 3 часа, нейтрализуют $BaCO_3$, пропускают через колонку с амберлитом IR-120 (H), упаривают и с помощью хроматографии на бумаге с р-рителем этилацетат-$CH_3COOH$-вода (9 : 2 : 2) выделяют 2-(β-D-глюкопиранозилуроновая к-та)-D-ксилопиранозу (II), $R_{ксилоза}$ 0,26. При повторном разделении тем же методом получены 2,9% лактона II и 1,8% II, $[\alpha]^{20}D$ +5,7° (*c* 3,0; вода). 700 *мг* II с $CH_3OH$ + HCl (кипячение 8 час.) дает 753 *мг* 2-[метил-(β-D-глюкопиранозил)-уронат]-D - метилксилопиранозида (III), который (540 *мг*) восстанавливают с $LiAlH_4$ до желтого сиропа (369 *мг*), $[\alpha]^{20}D$ +47° (*c* 0,4; вода). Полученный таким образом дисахарид метилируют $(CH_3)_2SO_4$ + KOH, затем $CH_3J + Ag_2O$ и выделяют 2-(2,3,4,6-тетраметил-β-D-глюкозил) - 3,4-диметил-α,β-D-метилксилозид (250 *мг*), сироп, превращаемый кипячением (10 час.) с 0,5 н. $H_2SO_4$ в смесь 2,3,4,6-тетраметил-D-глюкозы и 3,4-диметил-D-ксилозы. Из 200 *мг* III ацетилированием в $C_5H_5N$ получают 238 *мг* 2-[метил-(2,3,4-триацетил-β-D - глюкозил)-уронат]-3,4 - диацетил-α,β-D-метилксилозида, $[\alpha]^{21}D$ +28,4° (*c* 1,6: хлф.). В. З.

6Ж306. **Превращение 1-метил-L-сорбозы в α-L-глюкосахариновую кислоту под действием щелочи.** Sowden John C., Mao Irene I-ling. Conversion of 1-O-methyl-L-sorbose to α-L-glucosaccharinic acid by alkali. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 8, 1461—1462 (англ.).—При действии р-ра $Ca(OH)_2$ на 1-метил-L-сорбозу (I) образуется смесь продуктов, в которой хроматографией на бумаге [р-ритель *н*-$C_4H_9OH : C_2H_5OH : HCOOH : H_2O$, 45 : 5 : 1 : 49 по объему (A), проявители: бромкрезоловый зеленый или аммиачный р-р серебра] обнаружены молочная к-та, лактон α-D-глюкосахариновой к-ты (L-II), лактоны α-D-изосахариновой и α-D-галактосахариновой к-т, I, L-сорбоза. Из смеси хроматографией на порошке целлюлозы выделен L-II. Метилированием 2 : 3,4 : 6-диизопропилиден-L-сорбозы (Evans T. H. и др., Canad. J. Research, 1942, **20**, 175) получают 2 : 3, 4 : 6-диизопропилиден-1-метил-L-сорбозу (III), выход 90%, т. пл. 54—55° (осаждением водой из р-ра в спирте), $[\alpha]^{22}D$ —11° (*c* 4; ацетон). 5 *г* III растворяют в 50 *мл* 50%-ного спирта, содержащих 0,175% HCl, нагревают 12 час. (80°), охлаждают, деионизируют (дуолит A-4), обесцвечивают, выпаривают в вакууме. Выход I ~100%. К р-ру 65 *г* I в 1200 *мл* воды, не содержащей $O_2$, прибавляют 55 *г* $Ca(OH)_2$, выдерживают 16 дней (20°), фильтрат насыщают $CO_2$, фильтруют, деионизируют (амберлит IR-100), обесцвечивают, выпаривают в вакууме. Выход сиропа 48 *г*. Часть продукта извлекают эфиром, остаток (1,33 *г*) хроматографируют на колонке с порошком целлюлозы (150 *г*, р-ритель A). Из фракций 91—99, содержащих два компонента ($R_f$ 0,43 и 0,52) выделено 0,242 *г* сиропа, который через несколько месяцев кристаллизуется. Выход L-II (γ-лактон 2-C-метил-L-рибопентоновой к-ты) 1 *г*, т. пл. 162—163° (из воды), $[\alpha]^{22}D$ —93,4° (*c* 1; вода), $R_f$ 0,52. Ацетонирование L-II дает 2 : 3-изопропилиден-L-II, т. пл. 60—62°, $[\alpha]^{22}D$ +39,5° (*c* 2; хлф.); фенилгидразид из L-II, т. пл. 164—165°, $[\alpha]^{22}D$ —50° (*c* 1; вода). Полученные константы вполне согласуются с соответствующими константами D-II. Кристаллизация равных частей D-II и L-II дает рацемат с т. пл. 155—156°. Е. А.

6М307. **Синтез дисахаридов с α-биозидными связями.** Lloyd P. F., Roberts G. P. Synthesis of disaccharides with α-bioside linkages. «Proc. Chem. Soc.», 1960, July, 250 (англ.).—При конденсации 3,4,6-триацетил-2-дезокси-2-(2,4-динитроанилино)-α-D-глюкозилбромида с 1 : 2,3 : 4-диизопропилиден-D-галактозой в $CHCl_3$ в присутствии $C_5H_5N$ после хроматографич. разделения смеси и дезацетилирования получены дисахариды α-гликозид (30%) и β-гликозид (15%). При использовании $Ag_2CO_3$ вместо $C_5H_5N$ получают только β-изомер. Обе защиты легко снимают последовательным действием анионита и разб. к-ты. Б. Дмитриев

6Ж308. **Эфиры сахарозы.** Mori Shigeru, Watanabe Wataru. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 6, 401—407 (японск.).—Обзор. Библ. 84 назв.

6Ж309. **Химический синтез 6-дезоксиамилозы и 3 : 6-ангидроамилозы.** Bines B. J., Whelan W. J. Chemical synthesis of «6-deoxyamylose» and «3,6-anhydroamylose». «Chemistry and Industry», 1960, № 31, 997—998 (англ.).—Для выяснения зависимости специфичности ферментов от типа глюкозидной связи, конформации структурных единиц глюкозы (I) в полимере и пространственного расположения OH-групп синтезированы 6-дезоксиамилоза (II) и 3 : 6-ангидроамилоза (III). Схема синтеза: амилоза (IV) → 6-тритил-IV (V) → 2,3-дибензоил-V → 2,3-дибензоил-IV (VI) → → 6-тозил-VI (VII). Нагреванием VII с р-ром NaOH в диоксане получают смесь III и I в отношении 2 : 1. Кислотный гидролиз III протекает легче, чем для IV. Для получения II на VII действуют NaJ. Замещение тозильных групп йодом протекает на 86%. 6-дезокси-6-йод-VI восстанавливают $LiAlH_4$. Кислотный гидролиз продукта восстановления дает II, I, неизвестный сахар в отношении 9 : 1 : 1. Как II, так и III подвергаются воздействию α-амилазы слюны. В α-амилолизате II содержится сахар, $R_f$ которого соответствует II. Продукты расщепления III содержат только I. Фосфорилаза картофеля и β-амилаза сладкого картофеля, по-видимому, не оказывают действия на II.
Е. Алексеева

6Ж310. **Фотохимические реакции в ряду производных *o*-нитробензилиденацеталей. XVII. (Дополнение к сообщению XV).** Tănăsescu I., Ionescu M., Mager S. Reacţii fotochimice in seria derivaţilor *o*-nitrobenzilidenacetalilor. XVII. (Completări la nota XV). «Studia Univ. Babeş-Bolyai. Chem.», 1958, **3**, № 4, 161—164 (рум.; рез. русск., франц.).—Показано, что в-во с т. пл. 130°, полученное ранее (см. сообщение XV, Tănăsescu I., Ionescu M., Bull. Soc. Chim. France, 1940, ser. 5, 7, 90) действием ацетата ртути на ацетобромглю-

козу в безводн. $C_6H_6$ и описанное как октаацетат трегалозы, в действительности является пентаацетилглюкозой. Сообщение XVI см. Tănăsescu I., Costache C., Buletin ştiinţific, ser. Mat. fizică chimie, 1950, 2, № 10, 799. В. Шпанов

**6Ж311. Строение глюкоманнана из серебристой ели** (*Picea glauca*). Tyminski A., Timell T. E. The constitution of a glucomannan from white spruce (picea glauca). «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 11, 2823—2827 (англ.).—Древесину серебристой ели обрабатывают спиртом + $C_6H_6$, водой (содержание маннозы (I) в древесине 11,6%), затем 7 раз кислым хлоритом. Выделенную холоцеллюлозу (выход 78,6%) экстрагируют 17,5%-ным NaOH, содержащим 4% $H_3BO_3$ (р-р А) (30°, атмосфера $N_2$), осаждают сахара из экстракта в виде комплекса с р-ром Фелинга, который разрушают 1 н. HCl (к-той). При добавлении спирта получают осадок глюкоманнана (II), выход неочищ. 12,7%, содержит 82% всех маннозных остатков. II очищают 2-кратным осаждением комплекса. Чистый II (выход 6,7%) содержит I и глюкозу (III) в отношении 3 : 1 и следы ксилозы (неочищ. II, кроме того, содержит галактозу и арабинозу), $[\alpha]D$ −85° (*c* 1; р-р А), −34° (*c* 1; 17,5%-ный NaOH). Частичный гидролиз II 45%-ной HCOOH (~98°, 4 часа, повторная обработка остатка) с последующим разделением гидролизата на угольной колонке с увеличивающейся от 0,5 до 5,5% конц-ней спирта приводит к выделению следующих сахаров: 4-β-D-маннопиранозил-D-маннозы, 4β-D-маннопиранозил-D-глюкозы, 4-β-D-глюкопиранозил-D-маннозы, β-D-маннопиранозил-(1 → 4)-β-D-маннопиранозил-(1 → 4)-D-маннозы и β-D-маннопиранозил-(1 → 4)-β-D-маннопиранозил-(1 → 4)-β-D-маннопиранозил-(1 → 4)-D-маннозы. Кроме того, среди 4 неидентифицированных сахаров предполагаются целлобиоза и маннозилглюкозилманноза. II метилируют $(CH_3)_2SO_4$, затем $CH_3J$ + + $Ag_2O$, продукт метилирования гидролизуют, как указано выше, и из гидролизата на колонке выделяют 2%-ным спиртом 2,3,6-триметил-D-маннозу и 5—7%-ным спиртом 2,3,6-триметил-D-глюкозу и малое кол-во тетраметилгексозы. При нитровании (смесью $HNO_3$, $H_3PO_4$ и $P_2O_5$, 17°, 1 час) II дает продукт с содержанием N 13,82%, средний осмотич. мол. вес 30,500, степень полимеризации 107. Определение методом светорассеяния дает соответствующие величины 51, 700 и 182. При окислении II затрачивается ~1 моль $NaJO_4$. Следовательно, во II связаны I и III β-(1 → 4)-глюкозидной связью, кол-во остатков немного более 100. II содержит мало смежных остатков III. Степень ветвления II не определена. Все $[\alpha]D$ определены в равновесии при 20°. В. Зеленкова

**6Ж312. N-Глюкозиды. VI. Исследование изомерных N-арилглюкозиламинтетраацетатов.** Bognár R., Nánási P. N-glycosides. VI. Investigation of isomeric N-aryl-glycosylamine tetraacetates. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1960, **22**, № 3, 301—311 (англ.; рез. нем., русск.).—См. РЖХим, 1959, № 1, 1384.

**6Ж313. Последние достижения в химии эфирных масел.** Naves Yves-René. Progrès récents dans la chimie des huiles essentielles. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 8-9, 1517—1528 (франц.).—Обзор. Библ. 143 назв. Ж. Н.

**6Ж314. Действие йодродана на соединения с двойной связью.** Mesnard Pierre, Raby Claude. Action du thiocyanate d'iode sur les éthyléniques. «C. r. Acad. sci.», 1960, **251**, № 8, 1027—1029 (франц.).—JCNS легко присоединяется по двойным связям. С помощью «йодроданового числа» (определяется и рассчитывается так же как йодное число) можно характеризовать ненасыщ. соединения. Р-р 3 *г* стирола в 5 *мл* абс. эфира оставляют на 24 часа с 90 *мл* 1 н. р-ра JCNS в эфире, избыток JCNS удаляют 1 н. $Na_2S_2O_3$, эфирный слой сушат над $CaCl_2$ и упаривают. Для анализа 20—30 *мг* жидкого йодроданида нагревают в микробомбе со смесью 2 *г* $Na_2O_4$, 2 *г* $KNO_3$ и 0,5 *г* сахарозы до взрыва, содержимое бомбы растворяют в воде, добавляют несколько капель HCOOH и подкисляют $CH_3$-COOH по фенолфталеину. Кислый р-р обрабатывают бромной водой, избыток $Br_2$ удаляют кипячением с HCOOH и определяют S и J в виде $SO_4^{2-}$ и $JO_3^-$ ионов. Получены и проанализированы моно-йодроданиды амелина, циклогексена (I), индена, α-пинена, амилового спирта (II), коричного спирта и цитронеллона. Все они, кроме I и II, являются вязкими темными жидкостями. Для I найдена т. пл. 33°, кристаллы II возгоняются. Аллильная HO-группа не влияет на присоединение JCNS, но двойная связь α,β-ненасыщ. альдегидов и к-т не реагирует с JCNS. Диены с изолированными двойными связями присоединяют 2 моля JCNS. 1,3-диены и терпинолен, у которого имеется тетразамещ. $\Delta^2$-связь, присоединяют только 1 моль JCNS. Получены и проанализированы дийодроданиды диаллила, лимонена, гераниола и линалоола, трийодроданид неролидола и монойодроданиды терпинолена, изопрена, циклопентадиена и фелландрена. Предполагается, что 1,3-диены первоначально образуют нестойкие дийодроданиды, распадающиеся по схеме: $R(CNS)_2J_2 \rightleftarrows RCNSJ + JCNS$. Э. Серебряков

**6Ж315. Изучение восстановления терпенов натрием в водном аммиаке. Часть IV. О восстановлении (+)-пулегона.** Ueda Hiroo, Shimizu Sumio. Studies on the reduction of terpenes with sodium in aqueous-ammonia. Part IV. On the reduction of (+)-pulegone. «Bull. Agric. Chem. Soc. Japan», 1960, **24**, № 1, 92—95 (англ.).—При восстановлении 9,5 *г* (+)-пулегона (I), т. кип. 72—75°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4893, $d_4^{20}$ 0,9396, $[\alpha]^{20}D$ +21,7° [семикарбазон (СК), т. пл. 174—174,5°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 147,5—148,5°], с помощью 8,4 *г* Na в водн. $NH_3$ в присутствии $C_6H_6$ по известной методике (см. часть III, РЖХим, 1960, № 22, 88701) получают 8,5 *г* смеси (смесь А) с т. кип. 69—70°/2 *мм*, т. пл. 30—33°, $[\alpha]^{20}D$ −26,35° (*c* 23,08, $CH_3OH$), из которой выделяют (−)-ментон в виде СК (II), выход 158 *мг*, т. пл. 150—161°. Остаток (смесь Б) на основании данных по ИК-спектру содержит 75% (−)-ментола (III) и 25% (+)-изоментола. 3,5-динитробензоат III, т. пл. 152—153,5° (из $CH_3OH$). Окислением смеси Б $CrO_3$ при 50° получают смесь (3 : 1, смесь В) III и (+)-изоментона (IV), выход 79,2%, т. кип. 76—77°/8,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4503, $d_{20}^{20}$ 0,8965. Приведены кривые ИК-спектров для III, IV и смесей Б и В, данные по ИК-спектрам смесей Б и В и данные по ИК-спектрам для II и смеси А. Г. Сегаль

**6Ж316. Реакция норборнеола и норборнилена с азотистоводородной и серной кислотой.** Arcus C. L., Marks R. E., Vetterlein R. Reaction of norborneol and norbornylene with hydrazoic and sulphuric acids. «Chemistry and Industry», 1960, № 38, 1193 (англ.).—Взаимодействие норборнеола (I) или норборнилена (II) с $HN_3$ в смеси $H_2SO_4$ и $CHCl_3$ при 30—32° приводит к тримеру 3-азабицикло-[3,2,1]-октена-2 (III; мономер-IV). Из III получены хлоргидрат (гигроскопичен) и рейнекат (моногидрат). Гидрирование III над скелетным Ni в спирте (136°, 97 *ат*) дает известный 3-азабицикло-[3,2,1]-октан, т. пл. 141—141,5°; пикрат, т. пл. 211—212° (с разл.). Очевидно, из I и II образуется один и тот же карбониевый ион, рекомбинирующийся с $HN_3$ в протонированный азид, который и перегруппировывается в IV. Пиперидеины типа IV легко полимеризуются, но при гидрировании распадаются на мономеры. Э. Серебряков

**6Ж317. О некоторых пинанфосфоновых и пинанфосфиновых эфирах и кислотах.** Quesnel Georges, Botton Marcel de, Chambolle Antoine, Dulou Raymond. Sur quelques esters et acides pinane-phosphoniques et phosphiniques. «C. r. Acad. sci.», 1960, **251**, № 9, 1074—1076 (франц.).—**Присоединение $HOP(OC_2H_5)_2$ к *d*-α-пинену (I) *l*-α-пинену (II) и**

$l$-β-пинену (III) происходит против правила Марковникова; камфен не реагирует с $HOP(OC_2H_5)_2$. Катализаторами присоединения служат перекиси бензоила или циклогексанона; оптимальное кол-во катализатора составляет 20% от веса углеводорода. Присоединение $H_3PO_3$ и $H_3PO_2$ к II имеет тот же характер. К р-ру углеводорода в спирте или петр. эфире в случае р-ции с $HOP(OC_2H_5)_2$, или в 35%-ном водн. диоксане в случае р-ции с $H_3PO_3$ или $H_3PO_2$, прибавляют двойное кол-во фосфорного компонента и катализатор, смесь кипятят 5—15 час. до стабильного значения $[\alpha]D$ и выделяют продукт р-ции либо перегонкой, либо через солеобразование — подкисление. Из I в $HOP(OC_2H_5)_2$ получен $d$-2-пинандиэтилфосфонат (IV), выход 42%, т. кип. 116—117°/1 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4653, $d_4^{22,5}$ 1,012, $[\alpha]_{578}$ ± 75,65°, $[\alpha]_{436}$ +156,6°; из II и $HOP(OC_2H_5)_2$ образуется $l$-2-пинандиэтилфосфонат (V), выход 48%, т. кип. 117°/1 *мм*, $n^{23}D$ 1,4595, $d_4^{23}$ 1,011, $[\alpha]_{578}$ —68,1°, $[\alpha]_{436}$ —140,9°. Р-ция III с $HOP(OC_2H_5)_2$ протекает второе медленнее, чем в случае I и II и дает $l$-10-пинандиэтилфосфонат (VI), выход 55%, т. кип. 186°/17 *мм*, $n^{23}D$ 1,4672, $d_4^{23}$ 1,032, $[\alpha]_{578}$ —48°, $[\alpha]_{436}$ —95,5°. Последний более устойчив, чем IV и V. ИК-спектры IV—VI указывают на сохранность в них скелета исходных соединений. При омылении V или при р-ции II с $H_3PO_3$ образуется $l$-2-пинанфосфоновая к-та — темная жидкость. Р-ция II с $H_3PO_2$ приводит к $l$-2-пинанфосфиновой к-те, выход 15%, желтоватая жидкость с $n^{20}D$ 1,4851, $d_4^{20}$ 1,030, $[\alpha]_{578}$ —84,7°, $[\alpha]_{546}$ —97,2°; Na-соль, т. пл. 220° (из диоксана). Э. Серебряков

**6Ж318. Фотохимия вербенона.** Hurst J. J., Whitham G. H. The photochemistry of verbenone, «J. Chem. Soc.», 1960, July, 2864—2869 (англ.).—УФ-облучение вербенона (I) в среде циклогексана приводит к хризантенону (II). При УФ-облучении I в среде спирта образуются наряду с II стереоизомер (III) этилового эфира гераниевой к-ты (IV), и этиловый эфир 3,7-диметилоктадиен-3,6-овой к-ты (V, Va к-та). При гидрировании III и Va дают этиловый эфир тетрагидрогераниевой к-ты (VI). По-видимому, в III этоксикарбонильная группа занимает *транс*-положение по отношению к основной цепи, тогда как IV является *цис*-изомером. При УФ-облучении I в среде влажного эфира или в эфирном р-ре $NH_3$ образуются соответственно Va и амид V (Vб). Авторы предполагают, что первичным промежуточным продуктом фотохим. превращения I является кетон $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH{=}C(CH_3)CH{=}CO$. Восстановление II посредством $LiAlH_4$ приводит к хризантенолу (VII). Щел. омыление 3,5-динитробензоата (ДНБ) VII сопровождается разрывом кольца с образованием 4-формил-1,3,3-триметилциклогексена (VIII). При обработке ДНБ VII $LiAlH_4$ удается регенерировать VII. 2 *г* вербенола окисляют 120 *г* $MnO_2$ в 300 *мл* петр. эфира, встряхивают 1 час при 20°, фильтруют и выделяют I, выход 65%, т. кип. 102—105°/12 *мм*, $n^{18}D$ 1,4957. Р-р 1,25 *г* I в 125 *мл* кипящего циклогексана облучают 3 часа ртутной кварцевой лампой, продукт р-ции хроматографируют в петр. эфире на $Al_2O_3$. Тем же р-рителем неочищ. II, выход 47%, а смесью петр. эфир-эфир (4 : 1) вымывают 0,41 *г* неизмененного I. После вторичного хроматографирования в петр. эфире на активированном угле — целите (1 : 1) получают чистый II, т. кип. 88—89°/12 *мм*, $n^{22}D$ 1,4720, $[\alpha]D$ +37° (*c* 2,1; хлф.). Аналогичный результат получают при УФ-облучении I в безводн. эфире. 0,5 *г* II восстанавливают $LiAlH_4$ (0,13 *г*) в 20 *мл* эфира, продукт р-ции хроматографируют в петр. эфире на $Al_2O_3$. Смесью петр. эфир-эфир (98 : 2) вымывают VII, выход 62%; ДНБ, т. пл. 114—116° (из сп.). Окислением 0,1 *г* VII посредством 0,2 *г* $CrO_3$ в 2 *мл* пиридина (16 час.) регенерируют II. 0,33 *г* ДНБ VII кипятят 2 часа с 5%-ным метанольным р-ром KOH, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, продукт р-ции (масло, 0,1 *г*) переводят в 2,4-динитрофенилгидразон VIII (очищают хроматографированием на $Al_2O_3$, вымывают $CHCl_3$), т. пл. 161—162° (из сп.). Р-р 2,5 *г* I в 200 *мл* абс. спирта кипятят 4 часа при УФ-облучении, упаривают досуха, остаток хроматографигуют в петр. эфире на $Al_2O_3$. Тем же р-рителем вымывают последовательно 0,11 *г* III, т. кип. 111—116°/10 *мм*, 0,68 *г* смеси III и V, 0,23 *г* смеси V и II, 0,26 *г* II. Смесью петр. эфир-эфир вымывают 0,84 *г* смеси I и II. 165 *мг* III гидрируют над $PtO_2$ (100 *мг*) в 25 *мл* $CH_3COOH$, продукт р-ции омыляют 10%-ным спирт. KOH до VI; амид, т. пл. 101—103,5° (из петр. эф.); S-бензилизотиоурониевая соль, т. пл. 149—151° (из водн. сп.). Р-р 1 *г* I в 150 *мл* влажного эфира кипятят 3,5 часа при УФ-облучении, перегонкой кислого продукта р-ции выделяют Va, выход 0,27 *г*, т. кип. 100—102°/0,4 *мм*; амид (смесь стереоизомеров), т. пл. 87—97° (из петр. эф.). Р-р 1,3 *г* I в 150 *мл* эфира, насыщ. $NH_3$ (газом) облучают УФ-светом 4 часа при 30°, упаривают, остаток хроматографируют на $Al_2O_3$. Смесью петр. эфир-эфир (4 : 1) вымывают 0,48 *г* смеси I и II, а вымыванием смесью эфир-спирт (1 : 1) выделяют Vб, выход 0,27 *г*, т. пл. 100—104,5° (из петр. эф.). При УФ-облучении р-ров II в различных р-рителях получены следующие результаты (указаны р-ритель, кол-во исходного II в *мг*, продукт р-ции, его выход в *мг*): влажный эфир, 150, Va, 15; водн. диоксан, 173, Va, 61; спирт, —, смесь III и V, —; $CH_3OH$, —, смесь метиловых эфиров гераниевой к-ты и Va, —. Приведены данные по УФ-спектрам I и II.

Л. Бергельсон

**6Ж319. Изучение производных α-лонгифолена. Сообщение I и II.** Yamashita Iwao, Tanaka Juntaro. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 1, 41—44, 45—47 (японск.; рез. англ.).—*I.* Реакция лонгифолена с фенолом в присутствии катализатора трехфтористого бора. К смеси фенола и α-лонгифолена (I) в циклогексане или бензоле добавляют при 0—28° эфират $BF_3$ (II) и перемешивают при т-рах до 5—89° от 2 до 6 час. В различных опытах берут от 20 до 204 *г* I, от 10 до 146 *г* фенола, 0,3—3 *г* II и 5—250 *мл* р-рителя и после обработки 5%-ным NaOH во всех случаях около половины I изомеризуется в изолонгифолен (III), а другая часть превращается в лонгифолилфениловый эфир (IV), выход 30%, т. кип. 178—183°/5 *мм*, $[\alpha]D$ +11,04°, $n^{25}D$ 1,5382, $d_4^{25}$ 1,0276. Приведены кривые ИК-спектров III и IV.

*II.* Р-ция лонгиборнилхлорида с фенолом и ее продукты. Эфирный р-р I насыщают HCl-газом, отгоняют эфир и получают лонгиборнилхлорид (лонгифоленгидрохлорид) (V), т. пл. 59—60° (из этилацетата), $[\alpha]D$ +7°. При нагревании 30 *г* V с 150 *г* фенола (15 час., 150—170°) получают ~6 *г* лонгиборнилфенилового эфира (VI), т. пл. 90,7—91,5° (из петр. эфира) и смесь о-*п*-лонгиборнилфенолов (VII, VIII), т. кип. 190—207°/6 *мм*. Превращение VI в VII наблюдали при нагревании в смеси конц. $H_2SO_4$ и $CH_3COOH$ (5 час. при 125°). Приведены кривые ИК-спектров VI и смеси VII и VIII.

Н. Швецов

**6Ж320. 7-*трет*-бутоксинорборнадиен. Единственный пример гомоаллильного замещения.** Story Paul R. 7-*t*-butoxynorbornadiene. A unique homoallylic substitution. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 8, 2085 (англ.).—В присутствии CuBr р-ция между олефинами и $C_6H_5CO_3C(CH_3)_3$ (I) проходит по типу радикального аллильного замещения; продуктами р-ции являются соответствующие аллилбензоаты (см. РЖХим, 1960, № 23

92225). Р-ция между I и норборнадиеном-2,5 (II) является первым примером гомоаллильного замещения, а атакующим радикалом является здесь *трет*-$C_4H_9O$;

IV V

в результате образуется 7-*трет*-бутоксинорборнадиен-2,5 (III). К смеси 29,8 *г* II и 0,064 *г* CuBr в $C_6H_6$ прибавляют 24,5 *г* I, удаляют образующуюся при р-ции $C_6H_5COOH$, выход 32%, и получают III, выход 26%, т. кип. 57°/7 *мм*; в остатке содержится исходный I (данные ИК-спектра). Для выделения III использована также хроматография на $Al_2O_3$. При гидрировании III легко поглощает 2 моля $H_2$ с образованием 7-*трет*-бутоксинорборнана, а при стоянии на воздухе поглощает $O_2$. Обсуждается возможный механизм р-ции с образованием радикала (IV); рассчитанная для IV энергия делокализации составляет 6,7 *ккал*, тогда как для известного катиона 7-норборненила (V) эта энергия составляет 7,7—10,5 *ккал*. Приводятся данные УФ- и ИК-спектров III. Э. Серебряков

6Ж321. **Последние достижения в химии сесквитерпенов.** Šorm František. Some recent developments in sesquiterpene chemistry. «Rec. Chem. Progr.», 1960, **21**, № 2, 73—93 (англ.).—Обзор. Ж. Н.

6Ж322. **Вещества *Ecballium elaterium* L. XI. Вероятная структура α-элатерина и продуктов его распада.** Lavie David, Willner David. The constituents of *Ecballium elaterium* L. XI. Proposed structures for α-elaterin and its degradation products. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 7, 1668—1673 (англ.).—Предложена структурная ф-ла для α-элатерина (кукурбитацина E) (I). Доказательством принадлежности I к классу тетрациклич. тритерпенов послужило выделение 1,2,8-триметилфенантрена (II) из продуктов дегидрирования восстановленных производных I. При гидрировании I в р-ре $CH_3COOH$ на Pt-катализаторе до поглощения 1 моля $H_2$ образуется дигидроэлатерин (III), т. пл. 169—172° (водн. $CH_3COOH$ или водн. $CH_3OH$), [α]*D* —45° (*c* 1,6; хлф.). Из III получены аморфный диацетат и микрокристаллич. *бис*-динитрофенилгидразон. При восстановлении III при помощи $LiAlH_4$ в кипящем тетрагидрофуране в течение 48 час. с последующим ацетилированием посредством $(CH_3CO)_2O$ в пиридине выделено аморфное в-во, спектр которого не содержал более карбонильных частот и которое без дальнейшей очистки нагревали в течение 50 час. с порошком Se в токе $N_2$ при 360°, продукты дегидрогенизации экстрагировали эфиром и после отгонки р-рителя подвергали перегонке в вакууме; из фракции с т. кип. 134—136°/0,3 *мм* путем хроматографии на $Al_2O_3$ выделен II, идентифицированный по УФ-спектру в изооктане и аддукту с 1,3,5-тринитробензолом, т. пл. 185—187°. Обра-

I, III, VII, VIII IV, IX-XI XIII

Неуказанные R=$COCH_3$. I R=$C(CH_3)(OH)COCH{=}CHC(CH_3)_2OCOCH_3$, R′=OH; III R=$C(CH_3)(OH)COCH_2CH_2C(CH_3)_2OCOCH_3$, R′=OH; IV R=$C(CH_3)(OH)COCH_3$, R′=OH; VII R′=H, $\Delta^{16}$; VIII R′=OH; IX R′=H, $\Delta^{16}$; X R′=OH; XI R′=H

ботка I щелочью ведет к описанной ранее экбалловой к-те (IV), окисление метилового эфира (МЭ) IV посредством $CrO_3$ в ацетоне при 0° дает МЭ 16-кетоэкбалловой к-ты (V), т. пл. 185—187° (эф.), [α]*D* —112° (*c* 0,97; хлф.). При хроматографии V на основной $Al_2O_3$ (в-во оставляют в колонке в течение 3 дней), образуется МЭ $\Delta^{17(20)}$-дегидро-16-кетоэкбалловой к-ты (VI), т. пл. 248—258° (хлф.-петр. эфир). ИК-спектр содержит полосу поглощения пятичленного кетона (1743 $см^{-1}$), а УФ- и ИК-спектры VI указывают на наличие системы CO—CH=CH—CO, которая могла возникнуть путем отщепления третичной OH-группы от $C_{(20)}$. Таким образом вторичная гидроксильная группа I должна находиться при $C_{(16)}$. Правильность этого положения подтверждена окислением МЭ III и МЭ IV посредством $HJO_4$. При действии $HJO_4$ на МЭ III в водн. $CH_3OH$ при 20° образуются МЭ дегидрогексанорэлатерина (VII), т. пл. 193—195° (эф.), [α]*D* +14° (*c* 0,77; хлф.) и МЭ гексанорэлатерина (VIII), т. пл. 244—251° (водн. $CH_3OH$), разделение VII и VIII осуществлено путем хроматографирования на $Al_2O_3$. Аналогично из МЭ IV получены МЭ дегидробиснорэкбалловой к-ты (IX), т. пл. 199—201° (эф.), [α]*D* +32° (*c* 0,8; хлф.) и МЭ биснорэкбалловой к-ты (X), т. пл. 225—228° (бзл.), [α]*D* +60° (*c* 1,2; хлф.), причем IX и X были разделены также посредством хроматографии на $Al_2O_3$. При окислении МЭ IV при помощи $NaJO_4$ выделен только X. Нагревание X в бензоле с *n*-толуолсульфокислотой при 80° в течение 2 час. ведет к IX. Гидрирование IX на Pd/C в спирте дает МЭ 16-дезоксибиснорэкбалловой к-ты (XI), т. пл. 163—165° (водн. $CH_3OH$) (*c* 0,9; хлф.). Взаимоотношения VII и VIII, а также IX и X могут быть объяснены только наличием OH-группы при $C_{16}$. Положение α-дикетонной группировки в I выяснено путем окисления III при помощи $H_2O_2$ в водн. $CH_3OH$, которое привело к образованию аморфной дикарбоновой к-ты (XII), пиролизом XII при 300° в токе $N_2$ в вакууме получен кетон (XIII), т. пл. 195—197° (эф.), [α]*D* +48° (*c* 0,6; хлф.), очищенный хроматографированием на $Al_2O_3$. ИК-спектр XIII соответствует наличию карбонила в пятичленном кольце, откуда следует, что α-дикетонная группировка находилась в кольце *A*. Приведены спектроскопич. данные, указывающие, что пространственно затрудненная кето-группа в I должна находиться при $C_{(11)}$. Положение двойной связи не определено. Приведены данные по УФ-спектрам II—XI и XIII и ИК-спектрам III—XI и XIII. Сообщение X см. РЖХим, 1960, № 22, 88712. О. Чижов

6Ж323. **Изучение тритерпенов, находящихся в мексиканских растениях *Euphorbia hirta* var. *Procumbens*, *Pedilantus calcaratus* и *Pedilantus tehuacanus*.** Estrada H. Estudio de la *Euphorbia hirta* var. *Procumbens*, del *Pedilantus calcaratus* y del *Pedilantus tehuacanus*. «Bol. Inst. quím. Univ. nac. autonoma Mexico», 1959, **11**, 15—21 (исп.).—В *E. hirta* обнаружены фриделин (I), β-амирин (II), β-ситостерин (III) и углеводород, предположительно — гентриаконтан (IV). Совместное нахождение I и II в одном растении является единичным случаем и подтверждает гипотезу Кори и Уршпрунга о том, что II служит биогенетич. предшественником I. Сушат и измельчают 12 *кг* *E. hirta* и полученную массу экстрагируют 7 раз 20 *л* спирта. Первичный экстракт (1,463 *кг*) разделен на кислую и нейтр. фракции. Омыление последней дает 150 *г* нейтр. в-в. При хроматографировании 100 *г* этих в-в выделено 4,46 *г* IV (вымывание смесью гексан-бзл.), т. пл. 62—64°; затем 1,7 *г* I (вымывание бзл.-эф., 1 : 1), т. пл. 270—271°, [α]*D* —25,8°; 4,7 *г* II (вымывание хлф.), т. пл. 191—195°, [α]*D* +82,1° и III (вымывание хлф.-$CH_3OH$, 9 : 1), т. пл. 138—140°, [α]*D* —45,5°. При аналогичной обработке сухого *P. calcaratus* (синонимы *P. afilus*, *P. cymbiferus*) получено 321 *г* нейтр. в-в с содержанием I около 1,5%. Гликозидная фракция (430 *г*) после гидролиза и хроматографирования дает ~760 *мг* I. Из *P. tehuacanus* выделен I. Для характеристики I и II по-

лучен ряд их производных и приведены данные по ИК-спектрам. Э. Серебряков

6Ж324. **Синтетические исследования в области смоляных кислот. IV.** Ghatak Usha Ranjan, Datta Dilip Kumar, Ray Suvas Chandra. Synthetic studies on resin acids. IV. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 7, 1728—1734 (англ.).—Описан синтез *dl*-подокарповой к-ты (**I**), дезоксиподокарповой к-ты (**II**) и *dl*-дезизопропилдегидроабиетиновой к-ты (**III**). Присоединением HCN к 2-(β-фенэтил)-3-метил-$\Delta^2$-циклогексенону (**IV**) с последующим щел. гидролизом и этерификацией синтезирован 2-(β-фенэтил)-3-метил-3-карбометоксициклогексанон (**V**). Конденсация **V** с $CH_3MgJ$ и последующая дегидратация приводят к смеси сложного эфира и лактона, дающей при циклизации с полифосфорной к-той **II** в виде двух энантиоморфных форм (**IIа** и **IIб**), которые при дегидрировании переходят в 1-метилфенантрен (**VI**). Метиловый эфир **IIа** при конденсации с $CH_3COCl$ переходит в метиловый эфир 6-ацетил-*dl*-дезоксиподокарповой к-ты (**VII**), образующий **I** при окислении посредством $C_6H_5CO_3H$ и последующем гидролизе. При окислении посредством $CrO_3$ метиловый эфир **IIа** дает метиловый эфир 9-кетодезокси-*dl*-подокарповой к-ты (**VIII**) в виде двух энантиоморфных форм, дающих один и тот же 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ). В тех же условиях метиловый эфир **IIб** образует метиловый эфир 9,10-дикето-*цис*-дезоксиподокарповой к-ты (**IX**), енолацетат которого при каталитич. гидрировании дает метиловый эфир **IIа**, откуда следует что **IIа** обладает *транс*-, а **IIб** — *цис*-конфигурацией колец *A*/*B*. Синтез **III** осуществлен исходя из 1-метилтетралона-2 (**X**), дающего при конденсации с β-хлорэтилэтилкетоном (**XI**) 4,4а,9,10-тетрагидро-1,4а-диметил-2(3H)-фенантрон (**XII**). Конденсация **XII** с $BrCH_2COOC_2H_5$ и последующее омыление приводят к 1,2,3,4,4а,9-гексагидро-1,4а-диметил-2-кето-1-фенантренуксусной к-те (**XIII**), образующей при гидрировании 1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидро-1,4а-диметил-2-кето-1-фенантренуксусную к-ту (**XIV**). Метиловый эфир последней образует при р-ции с $(CH_2SH)_2$ и последующем обессеривании над скелетным Ni метиловый эфир 1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидро-1,4а-диметил-1-фенантренуксусной к-ты (**XV**), переходящей при расщеплении по Барбье — Виланду в **III**. Описаны также некоторые неудачные попытки синтеза **III**: 4а-метил-1-кето-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен (**XVI**) дал при конденсации с HCN с последующей дегидратацией и щел. гидролизом вместо ожидаемой α,β-непредельной к-ты 1,2,3,4,4а,10а-гексагидро-4а-метил-1-фенантренкарбоновую к-ту (**XVII**). Строение последней принято на том основании, что она имеет λ(макс.) 265 *мμ* (lg ε 4,0), дает при гидрировании 1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидро-4а-метил-1-фенантренкарбоновую к-ту (**XVIII**), переходящую при метилировании в **IIб**, и образует при конденсации с $(CH_3)_2Cd$ 1,2,3,4,4а,10а-гексагидро-4а-метил-1-ацетилфенантрен (**XIX**), не поглощающий в области 240—250 *мμ*. Циклизация 1-метил-1-γ-ацетопропилтетралона (**XX**) привела к 1-ацетил-2,3,4,4а,9,10-гексагидро-4а-метилфенантрену (**XXI**), который, однако, не удалось использовать для синтеза **III**. К смеси 6,6 *г* метилового эфира 1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидро-1-карбометокси-4а-метил-1-фенантренуксусной к-ты и 6,4 *г* $AlCl_3$ в 30 *мл* нитробензола добавляют при охлаждении 2,4 *мл* $CH_3COCl$, выдерживают 1 час при 0° и 20 час. при 25—30°, продукт р-ции метилируют $CH_2N_2$ и превращают в семикарбазон, из которого регенерируют метиловый эфир 1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидро-1-карбометокси-4а-метил-6-ацетил-1-фенантренуксусной к-ты (**XXII**), выход 31%, т. пл. 137—138° (из $CH_3OH$); ДНФГ, т. пл. 227—228° (из этилацетата). В тех же условиях из 2,18 *г* метилового эфира 1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидро-1,4а-диметилфенантренкарбоновой-1 к-ты (**XXIII** к-та) получают метиловый эфир 6-ацетил-**XXIII** (**XXIV**), выход 64%, т. кип. 165—175°/0,3 *мм*; ДНФГ, т. пл. 226° (из этилацетата). 1,2 *г* **XXII** восстанавливают по Кижнеру — Хуан — Минлону, кислый продукт р-ции (1 *г*) нагревают с 1,5 *г* Se 12 час. при 325—340°, нейтр. продукт фильтруют в петр. эфире через $Al_2O_3$ и выделяют 1-метил-6-этилфенантрен, выход 42% (неочищ.); 2,4,6-тринитробензолат, т. пл. 141—142° (из сп.). К р-ру 1,5 *г* **XXIV** в 10 *мл* эфира добавляют при —5° в атмосфере $N_2$ эфирный р-р $CH_3MgJ$ (из 0,24 *г* Mg и 1 *мл* $CH_3J$), перемешивают 15 мин., разлагают $NH_4Cl$, продукт р-ции (**XXV**) кипятят 12 час. со скелетным Ni (W-6) в спирте, фильтруют, фильтрат упаривают, остаток (1,1 *г*) кипятят 5 час. с р-ром 2,5 *г* KOH в 25 *мл* *н*-$C_4H_9OH$, подкисляют, отгоняют р-ритель с паром и выделяют 1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидро-1,4а-диметил-6-изопропилфенантренкарбоновую-1 к-ту, выход 50 *мг*, т. пл. 155—156° (очищают возгонкой при 165—175°/0,1 *мм* и кристаллизацией из сп.). 0,1 *г* **XXV** и 0,2 *г* Se нагревают 12 час. при 325—340°, продукт р-ции (40 *мг*) перегоняют над Na при 160—170°/1 *мм* и получают 1-метил-6-изопропилфенантрен; пикрат, т. пл. 142—143° (из сп.). К р-ру 62 *г* **IV** в 500 *мл* спирта добавляют р-р 62 *г* KCN в 300 *мл* воды, кипятят 10 час., добавляют р-р 80 *г* KOH в 900 *мл* воды, кипятят 55 час., продукт р-ции разделяют на кислую (А) и нейтр. фракцию, из которой при обработке водн. спиртом выпадает 3,5 *г* нитрила с т. пл. 184—185° (из сп.). Фракцию А кипятят 30 час. с 200 *мл* $CH_3OH$ и 20 *мл* конц. $H_2SO_4$; выделяют **V**, выход 68%, т. кип. 178—180°/0,6 *мм*; ДНФГ, т. пл. 163° (из сп.-этилацетата). К р-ру 49 *г* **V** в 120 *мл* эфира добавляют за 1 час эфирный р-р $CH_3MgJ$ (из 5,4 *г* Mg), оставляют на 1,5 часа, продукт р-ции растворяют в толуоле и кипятят с 20 *г* $(COOH)_2$ 3 часа с азеотропной отгонкой воды, продукт р-ции (38,5 *г*, т. кип. 145—157°/0,4 *мм*) нагревают 1 час 15 мин. при 80—90° с полифосфорной к-той, приготовленной из 96 *г* $P_2O_5$ и 82 *мл* 89%-ной $H_3PO_4$, разлагают льдом, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт промывают 5%-ным NaOH (нейтр. остаток Б), из щел р-ра выделяют **IIа**, выход 6,2 *г*, т. пл. 232—233° (из этилацетата-сп.); метиловый эфир, т. пл. 131—132°. Из маточных р-ров от **IIа** после обработки $CH_2N_2$ выделяют дополнительно 1,8 *г* метилового эфира **IIа** и метиловый эфир **IIб** (неочищ.), т. пл. 85—86° (из $CH_3OH$), омылением которого (KOH в *н*-$C_4H_9OH$) получают **IIб**, выход 1,95 *г*, т. пл. 206—207° (из $CH_3OH$). При дегидрировании над 10%-ным Pd/C (320—330°, 4 часа) **IIа** и **IIб** дают 1-метилфенантрен, т. пл. 122—123°. Из нейтр. остатка Б (16,1 *г*) после кипячения 10 час. с 300 *мл* 10%-ного р-ра KOH в *н*-$C_4H_9OH$ выделяют дополнительные кол-ва **IIа** и **IIб**, а также 3,1 *г* 2,3,4,4а,9,10-гексагидро-1,4а-диметилфенантрена, т. кип. 128—130°/0,15 *мм*. 3,2 *г* метилового эфира **IIа** в 40 *мл* $CH_3COOH$ окисляют р-ром $CrO_3$ (4 *г*) в 8 *мл* воды и 30 *мл* $CH_3COOH$ до **VIII** (выделяют через семикарбазон), выход 50% в виде двух форм с т. пл. 124—125° и 146—147° (из $CH_3OH$); ДНФГ, т. пл. 219—220° (из этилацетата). В тех же условиях 3,1 *г* метилового эфира **IIб** дают **IX**, выход 27%, т. пл. 129—130° (из бзл.-петр. эф.). Смесь 0,4 *г* **IX**, 0,2 *г* $CH_3COONa$ и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1,5 часа, неочищ. продукт р-ции гидрируют над 10%-ным Pd/C (0,2 *г*) в 12 *мл* $CH_3COOH$, содержащей 0,3 *мл* 60%-ной $HClO_4$, до метилового эфира **IIа**, выход 42%. В условиях синтеза **XXII** из 1,7 *г* метилового эфира **IIа** получают **VII**, выход 35%, т. пл. 133—134° (из водн. $CH_3OH$); ДНФГ, т. пл.

234—235° (из этилацетата). К р-ру 450 *мг* **VII** в 2 *мл* $CHCl_3$ добавляют р-р 0,257 *г* $C_6H_5CO_3H$ в 6,8 *мл* $CHCl_3$, выдерживают в темноте 2 дня при 10° и 3 дня при 28—32° и выделяют метиловый эфир ацетата **I (Ia)**, выход 79%, т. пл. 125—126° (из петр. эф.-этилацетата). Кипячением 0,3 *г* **Ia** с 450 *мг* KOH в 25 *мл* воды и 40 *мл* спирта (4 часа) получают метиловый эфир **I**, выход 94%, т. пл. 193° (из водн. $CH_3OH$), дальнейшее омыление которого (0,4 *г* KOH, 5 *мл* диэтиленгликоля, 160—180°, 5 час. в атмосфере $N_2$) приводит к **I**, выход 70%, т. пл. 266—268° (из этилацетата-петр. эф., очищают возгонкой при 180—190°/0,1 *мм*). К р-ру $KNH_2$ (из 8 *г* K) в 500 *мл* жидкого $NH_3$ добавляют сразу 6,3 *г* $\Delta^2$-циклогексенкарбоновой к-ты и через 5 мин. по каплям 50 *г* $CH_3J$, после повторного метилирования получают 1-метил-$\Delta^2$-циклогексенкарбоновую к-ту, выход 57%, т. кип. 105—107°/3 *мм*, переходящую при гидрировании над $PtO_2$ в спирте в 1-метилциклогексанкарбоновую к-ту, выход 94%, т. кип. 105°/4 *мм*; амид, т. пл. 66—67° (из петр. эф.). 45 *г* **XVI** обрабатывают при —10° HCN (из 150 *г* KCN), неочищ. циангидрин растворяют в 45 *мл* пиридина, добавляют при 0° 32 *мл* $SOCl_2$, выдерживают 1 час при 0° и нагревают 1 час при 100°. 15 *г* полученного ненасыщ. нитрила (выход 51%, т. кип. 165—170°/0,8 *мм*) добавляют при 80° к атмосфере $N_2$ к р-ру 4,5 *г* NaOH в 60 *мл* диэтиленгликоля, нагревают 4 часа при 200—210° и выделяют **XVII**, выход 32%, т. кип. 170—180° (т-ра бани)/0,6 *мм*; т. пл. 172—173° (из водн. сп.). Р-р хлорангидрида **XVII** (из 1 *г* **XVII**) в 2 *мл* $C_6H_6$ добавляют к нагретому эфирному р-ру $(CH_3)_2Cd$ (из 3,6 *г* $CoCl_2$), кипятят 1,5 часа и выделяют **XIX** в виде ДНФГ, т. пл. 186—187° (из сп.-этилацетата, 1 : 1). 1,8 *г* **XVII** гидрируют над 10%-ным Pd/C (0,2 *г*) в спирте до **XVIII**, выход 93%, т. пл. 203—204° (из водн. сп.). К суспензии *трет*-$C_5H_{11}OK$ (из 2 *г* K) в 25 *мл* эфира добавляют при охлаждении р-р 1,7 *г* хлорангидрида **XVIII** в 15 *мл* эфира, оставляют на 1 час при 20°, кипятят 1 час, продукт р-ции (1,6 *г*) в 20 *мл* эфира добавляют сразу к р-ру 1 *г* K в 100 *мл* жидкого $NH_3$, перемешивают 1 час, добавляют 5 *мл* $CH_3J$ в 5 *мл* эфира. Продукт, полученный после вторичного метилирования (1,3 *г*) кипятят 15 мин. с 15 *мл* конц. HCl в 10 *мл* диоксана и выделяют **IIб**, выход 29%. К р-ру *трет*-$C_4H_9OK$ (из 2,8 *г* K) в 80 *мл* толуола добавляют в атмосфере $N_2$ 12,8 *г* **X** в 200 *мл* толуола, нагревают 30 мин., добавляют 44 *г* триметилендибромида, оставляют на 12 час., кипятят 3 часа, продукт р-ции (11,6 *г*, т. кип. 153—154°/0,8 *мм*) кипятят 12 час. с 9,3 *г* ацетоуксусного эфира в присутствии 1,5 *г* Na, продукт конденсации кипятят 6 час. в атмосфере $N_2$ с метанольным р-ром 16 *г* KOH и выделяют **XX**, выход 4,5 *г*, т. кип. 160—180°/0,5 *мм*. Смесь 1,8 *г* **XX**, 50 *мл* $CH_3COOH$ и 5 *мл* конц. HCl кипятят 5 час. в атмосфере $N_2$ и получают **XXI**, выход 1,3 *г*, т. кип. 155—160°/0,4 *мм*; семикарбазон, т. пл. 222° (из сп.). К р-ру 8,8 *г* Na в 150 *мл* $CH_3OH$ добавляют при охлаждении в атмосфере $N_2$ 30,5 *г* **X** в 25 *мл* $CH_3OH$, кипятят 30 мин., добавляют за 50 мин. р-р 25 *г* **XI** в 20 *мл* $CH_3OH$ (охлаждение льдом), перемешивают 2 часа на холоду, кипятят 1 час, разлагают лед. $CH_3COOH$ и льдом и отфильтровывают **XII**, выход 65%, т. пл. 88—88,5° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 238° (из этилацетата). К р-ру *трет*-$C_5H_{11}OK$ (из 7,8 *г* K) в 200 *мл* $C_6H_6$ добавляют в атмосфере $N_2$ р-р 15 *г* **XII** в 75 *мл* $C_6H_6$, нагревают 45 мин. при 60—70°, добавляют 36 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$, выдерживают 30 мин., кипятят 1 час в атмосфере $N_2$ и выделяют этиловый эфир **XIII (XIIIa)**, выход 72%, т. кип. 165—170°/0,1 *мм*. Омылением **XIIIa** (кипячение 4 часа с метанольным р-ром KOH) получают **XIII**, выход 46%, т. пл. 148—149° (из $CH_3OH$). 5 *г* **XIII** гидрируют над $PtO_2$ (0,1 *г*) в лед. $CH_3COOH$ до **XIV**, выход 83%, т. пл. 137—138° (из $CH_3OH$); метиловый эфир (**XIVa**), т. пл. 95° (из $CH_3OH$). К смеси 1,9 *г* $ZnCl_2$ и 1,2 *г* безводн. $Na_2SO_4$ добавляют при охлаждении 4,4 *г* **XIVa** и затем 7 *мл* $(CH_2SH)_2$, оставляют на 12 час., разбавляют водой, экстрагируют $CHCl_3$, продукт р-ции (5,2 *г*) гидрируют над Ni (W-6) в кипящем спирте (10 час.) до **XV**, выход 65%, т. кип. 160—162°/0,25 *мм*. К эфирному р-ру $C_6H_5MgBr$ (из 0,6 *г* Mg и 3,9 *г* $C_6H_5Br$) добавляют 2,5 *г* **XV** в 5 *мл* эфира, кипятят 3 часа, неочищ. продукт р-ции (3,2 *г*) окисляют $CrO_3$ в водн. $CH_3COOH$ (75—80°, 5 час.) и выделяют **III**, выход ~20 *мг*, т. пл. 174—175° (из водн. $CH_3OH$). Приведены данные об УФ-спектрах **VII—IX**, **XII**, **XVII**, семикарбазона **XXI**. Сообщение III, РЖХим, 1960, № 4, 13539. Л. Бергельсон

**6Ж325. Ориентация изопропильной группы в γ-лактоне дигидроабиетиновой кислоты.** Gough Laurence J., Sanderson Thomas F., Stenberg Virgil I., Wenkert Ernest. The orientation of the isopropyl group of dihydroabietic γ-lactone. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 7, 1269—1271 (англ.).— Установлено, что кетон (**I**), полученный ранее из γ-лактона дигидроабиетиновой к-ты (**II**), не изменяется

I R=$COCH_3$, II R=$CH(CH_3)_2$, III R=$C(OH)(CH_3)_2$

при кипячении с метанольным р-ром $CH_3ONa$, откуда следует, что ацетильная группа в **I** и изопропильная группа в **II** занимают экваториальное β-положение. Найдено, что оксилактон (**III**), полученный ранее окислением **II** (РЖХим, 1957, № 1, 1036), идентичен γ-лактону, образующемуся при действии сильных к-т на пимаровую и изопимаровую к-ту. Полученные данные позволяют также приписать пространственную ф-лу δ-лактону (**IV**), образующемуся из **II** при обработке $H_2SO_4$. Энергетич. расчеты показывают, что равновесная смесь **II** и **IV** должна содержать ~50% каждого компонента. Л. Бергельсон

**6Ж326. О продуктах гидролиза аддукта абиетиновой кислоты с малеиновым ангидридом.** Abo Masahiro. On the hydrolysis products of abietic acid-maleic anhydride adduct. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, **33**, № 6, 798—801 (англ.).—При р-ции абиетиновой к-ты (**I**) с малеиновым ангидридом (МА) образуется аддукт (**II**) с т. пл. 226—228° и $[\alpha]^{15}D$ —25,2°. К р-ру 30 *г* **II** в 100 *мл* ацетона прибавляют 30 *мл* воды, по окончании р-ции (60—70°, 2 час.) смесь выливают на воду выпавший осадок кристаллизуют из водн. ацетона и сушат при 20°/3 *мм* до постоянного веса. Растворяют **I** в избытке 10%-ного водн. NaOH, р-р подкисляют 2 н. HCl, кристаллизуют из ацетона и сушат как выше. Оба образца продукта гидролиза (α-**III** и β-**III**) имеют ту же т. пл., что и **II**, но в запаянном капилляре плавятся при 187—210°; величина $[\alpha]^{15}D$ —24° практически совпадает с таковой у **I**. Данные титрования с 0,1 н. NaOH в спирте соответствуют не трикарбоновой, а дикарбоновой к-те. В смеси *трет*-$C_4H_9OH$ и ацетона (1 : 3) **III** потенциометрически титруется как трикарбоновая к-та. Как α-**III**, так и β-**III** содержат в ИК-спектре две полосы, характерные для 5-членного ангидридного цикла (ν 1770 и 1830 $см^{-1}$); в ИК-спектре α-**III** имеется полоса HOOC-группы с HO-связью. В обоих ИК-спектрах проявляются полосы гидратной воды. На основании этих данных **III** рассматривается как гидратная форма **II**. Для сравнения получен аддукт **I** с фумаровой к-той. Этот аддукт (**IV**) титруется в спирт. среде сразу как трикарбоновая к-та, а кривая его термич. разложения отличается от таковых для

III и II. В ИК-спектрах IV и I, кристаллизованных из водн. ацетона, нет полос, характерных для НООС-группы с Н-связью. $[\alpha]D$ определены в спирте (*c* 2).

Э. Серебряков

**6Ж327. Действие надбензойной кислоты на метиловый эфир $\Delta^{9,10}$-дегидроабиетиновой кислоты.** Defaye-Duchateau Geneviève. Action de l'acide perbenzoïque sur le Δ-9,10-déhydroabiétate de méthyle. «C. r. Acad. sci.», 1960, **251**, № 8, 1024—1026 (франц.).—Действием $Hg(CH_3COO)_2$ на метиловый эфир (МЭ) абиетиновой к-ты получен МЭ $\Delta^{9(10)}$-дегидроабиетиновой к-ты (I). При р-ции I с $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$ (0°, 24 часа) образуются МЭ 9-кетодегидробиетиновой к-ты (II), выход 47%; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 185°, и МЭ 9-бензоата 9,10-диоксидегидроабиетиновой к-ты (IIIa; III-диоксик-та), выход 43%, т. пл. 161—162°. Строение **IIIa** подтверждается тем, что он не окисляется ни $MnO_2$ (НО-группа не находится в α-положении к ароматич. ядру), ни $CrO_3$ [НО-группа пространственно затруднена заместителями при $C_{(1)}$]. При р-ции IIIa с $CH_3COOH$ (100°, 3 час.) образуется бензоилокси-γ-лактон (IV), т. пл. 115°. Холодный спирт. КОН не действует на IV, если же смесь кипятить 30 мин., то образуется III, т. пл. 182° (моногидрат). III получается и при непосредственном омылении **IIIa**. Для **IIIa** и IV приводятся данные ИК-спектров, для II — УФ- и ИК-спектров.

Э. Серебряков

**6Ж328. Синтез 1-(6-метоксинафтил-2)-циклопентен-1-она-3.** Carboni Salvatore, Bottari Francesco, Marsili Antonio. Preparazione dell 1-(6-metossi-2-naftil)-ciclopenten-1-one-3. «Gazz. chim. ital.», 1959, 89, № 10-11, 2321—2327 (итал.).—В процессе исследований, посвященных полному синтезу эстрона, потребовалось получить промежуточное соединение — 1-(6-метоксинафтил-2)-циклопентен-1-он-3 (I), приготовленное ранее (Bachmann W. E., Morin R. D., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 553) с низким выходом. Для этой цели с успехом использован уже применявшийся для синтеза аналогичных в-в метод (Weidlich H. A., Meyer — Delius M., Chem. Ber., 1939, **72**, 1941) несмотря на имеющееся указание (Robinson R., Koebner A., J. Soc. Chem., 1941, 566) на его непригодность для данного случая. Р-р 20 *г* 2-бромацетил-5-бром-6-метоксинафталина в 500 *мл* абс. $C_6H_6$ за 90 мин. прибавляют к перемешиваемой суспензии Na-ацетоуксусного эфира (из 7,5 *г* эфира и 3 *г* Na) в 60 *мл* эфира, перемешивают еще 3 часа, обрабатывают разб. HCl, органич. слой упаривают до объема ~150 *мл* и получают этиловый эфир α-ацетил-β-(5-бром-6-метоксинафтоил-2)-пропионовой к-ты (II), выход 90%, т. пл. 118—119° (из $CH_3OH$). Смесь 4,5 *г* II, 38 *мл* 5%-ного NaOH и 12,5 *мл* спирта кипятят 30 мин., продукт р-ции (3,7 *г*) для очистки экстрагируют кипящим $C_6H_6$ и в экстракте получают 5-бром-6-метокси-2-(β-ацетилпропионил)-нафталин (III), т. пл. 166—169° (из $CH_3OH$); *бис*-ДНФГ, т. разл. 273—274° (из $C_6H_5NO_2$, нагретого до 100°). К р-ру 1 *г* III в 50 *мл* спирта прибавляют 50 *мл* 10%-ного водн. р-ра NaOH, смесь нагревают 60 мин. при 100° и после охлаждения получают 1-(5-бром-6-метоксинафтил-2-)-циклопентен-1-он-3 (IV) [выход 0,5 *г*, т. пл. 215—216,5° (из бзл.); ДНФГ, т. пл. выше 350° (из кипящего $C_5H_5NO_2$)], образующийся также непосредственно из II (9 *г*) при нагревании (100°) со смесью 300 *мл* 5%-ного NaOH и 75 *мл* спирта, выход 3,8 *г*. Суспензию 2 *г* II в $CH_3OH$, содержащем 3 *г* $Pd/CaCO_3$ и 0,5 *мл* $C_5H_5N$, гидрируют при 15° и после фильтрования и подкисления $H_2SO_4$ получают этиловый эфир α-ацетил-β-(6-метоксинафтоил-2)-пропионовой к-ты (V), выход 0,92 *г*, т. пл. 86,5—88° (из $CH_3OH$). Гидрирование 0,5 *г* III в 50 *мл* $CH_3OH$ в присутствии 0,5 *г* КОН и 1 *г* $Pd/CaCO_3$ приводит к 6-метокси-2-(β-ацетилпропионил)-нафталину (VI), выход 0,2 *г*, т. пл. 111—113° (из $CH_3OH$). При нагревании (3 часа, 100°) смеси 0,15 *г* V и 30 *мл* 2%-ного КОН получают I, выход 0,1 *г*, т. пл. 175—177° (из $CH_3OH$); ДНФГ, т. разл. 275—277° (из $C_6H_5NO_2$, нагретого до 100°); семикарбазон, т. пл. 250—251°. При нагревании (1 час, 100°), 0,05 *г* VI с 2,5 *мл* спирта и 2,5 *мл* 10%-ного NaOH (выход 0,02 *г*) образуется I. Р-р 0,5 *г* IV в смеси 50 *мл* ацетона и 50 *мл* спирта гидрируют с 2 *г* $Pd/CaCO_3$ и 0,3 *г* КОН, получают I, выход 0,23 *г*.

В. Андреев

**6Ж329. Стереохимия производных *B*-норкопростана.** Goto Toshio. Stereochemistry of *B*-Norcoprostane derivatives. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 8, 2005—2011 (англ.).—Для получения данных, подтверждающих строение *B*-норкопростандиона-3,6 (I) (см. РЖХим, 1954, № 15, 35925) исследовалось восстановление I и дальнейшие превращения полученных спиртов. К р-ру 5 *г* I в 50 *мл* эфира и 50 *мл* $CH_3OH$ добавляют при 12—16° 1,5 *г* $NaBH_4$, размешивают 1 час и оставляют на ночь; получают 4 *г* смеси изомерных спиртов, кристаллизацией которой из водн. $CH_3OH$ выделяют 2,1 *г* комплекса (1 : 1) *B*-норкопростандиола-3α,6α (II) и *B*-норкопростандиола-3α,6β (III), т. пл. 145—145,5°, $[\alpha]D$ +14°. Для разделения II и III их ацетаты хроматографируют на $Al_2O_3$ и омыляют $LiAlH_4$. Таким образом, получают II, т. пл. 140—141,5° (из $CH_3OH$), $[\alpha]D$ —1,6° и III, т. пл. 170—172° (из ацетона), $[\alpha]D$ +35°, диацетат, т. пл. 93—94° (из $CH_3OH$), $[\alpha]D$ +37,8°. 1,5 *г* I в 30 *мл* $CH_3COOH$ гидрируют над 150 *мг* $PtO_2$. Получают 50 *мг* *B*-норкопростандиола-3β,6β (IV), т. пл. 126—127,5° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]D$ +40,1°. К р-ру 150 *мг* II в 3 *мл* пиридина добавляют при 0° 170 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, смесь оставляют при 0°—5° 18 час. и получают 110 *мг* тозилата II (V), т. пл. 118,5—119,5° (из эф.-петр. эф.) $[\alpha]D$ +1,7°. К р-ру 70 *мг* II в 2 *мл* пиридина прибавляют, 270 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ при 90—100°, нагревают еще 1 час, добавляют 1 *мл* воды, нагревают при 100° 5 мин., продукт р-ции экстрагируют эфиром и хроматографируют на $Al_2O_3$. Получают 33 *мг* 3α,6α-оксидо-*B*-норкопростана (VI), т. пл. 85,5—86,5° (из $CH_3OH$), $[\alpha]D$ —30,5°. VI получают также из III или V. Строение VI подтверждается его устойчивостью к гидролизу при кипячении с $CH_3OH$-диоксаном в присутствии HCl, спектром ядерно-магнитного резонанса и химич. превращениями VI. Смесь 600 *мг* VI, 300 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (VII) и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 30 мин. при 100°, выливают в ледяную воду, продукты р-ции хроматографируют на $Al_2O_3$, в-во, элюированное смесью петр. эф.-$C_6H_6$ (3 : 1) (370 *мг*), гидрируют над $PtO_2$ в $CH_3COOH$ и омыляют кипячением (18 час.) с 1 *г* КОН в 20 *мл* 95%-ного спирта. Получают 250 *мг* *B*-норкопростанола-6α (VIII), т. пл. 102,5—103,5° (из $CH_3OH$), $[\alpha]D$ —19,8°, VIII синтезируют также восстановлением V $LiAlH_4$ (кипячение в эфире 6 час.) или восстановлением *B*-норкопростанона-6 (IX) $NaBH_4$ в эфире-$CH_3OH$. Р-р 130 *мл* VIII в 1,5 *мл* $C_6H_6$ и 1,5 *мл* $CH_3COOH$ окисляют 130 *мл* $Na_2Cr_2O_7$ в 1,5 *мл* $CH_3COOH$ в течение ночи при 24°. Получают 110 *мг* IX, т. пл. 98—98,5° (из $CH_3OH$), $[\alpha]D$ +33,6°. Положение кетогруппы в пятичленном цикле IX принято на основании данных ИК-спектра. Р-р 4 *г* I в 80 *мл* эфира и 80 *мл* $CH_3OH$, содержащего 0,8 *мл* 10%-ного NaOH, обрабатывают при 5—8° 1,8 *г* $NaHB(OCH_3)_3$ и оставляют на 2 часа. Р-р маслообразных продуктов р-ции, 0,2 *г* VII и 3,5 *г* этиленгликоля в 100 *мл* $C_6H_6$ кипятят 12 час. с отделением воды, полученное масло (4,8 *г*) в 30 *мл* пиридина окисляют 2,5 *г* $CrO_3$ в 50 *мл* пиридина при 0° и продукты р-ции хроматографируют на $Al_2O_3$. Получают 6-этиленкеталь I (X), выход 1,4 *г*, т. пл. 120—121° (из $CH_3OH$). Смесь 200 *мг* X, 1 *мл* спирта, 4 *мл* триэтиленгликоля, 400 *мл* КОН и 0,2 *мл* гидразина нагревают при 200—210° 1 час (атмосфера $N_2$), продукт р-ции омыляют 1,5 *мл* 25%-ной $HClO_4$ в 10 *мл* тетрагидрофурана 17 час. при 24° и выделяют IX. При взаимодействии I (4 *г*) с этиленгликолем (1,5 *г*) в $C_6H_6$ (100 *мл*) в присутствии VII (0,1 *г*) (кипячение

3 часа) получают 3-этиленкеталь **I** (**XI**), выход 41%, т. пл. 112,5—113,5° (из $CH_3OH$). Р-р 1,06 *г* **X** в 25 *мл* эфира и 25 *мл* $CH_3OH$ восстанавливают 0,25 *г* $NaBH_4$ при 25° (1 час), добавляют 1 *мл* ацетона и концентрируют до 20 *мл*. При добавлении воды выделяют 910 *мг* 6-этиленкеталя *В*-норкопростанол-3α-она-6 (**XII**), т. пл. 124—125° (из водн. $CH_3OH$), [α]*D* —11,0°. 910 *мг* **XII** омыляют как указано выше, получают *В*-норкопростанол-3α-он-6 (**XIII**), т. пл. 116—117,5° (или 88,5—90°) (из петр. эф.), [α]*D* +47,6°. При восстановлении **XIII** $NaBH_4$ с последующим ацетилированием и хроматографированием получают (после омыления) **II**, наряду с другими продуктами р-ции. Восстановлением **XI** по Хуан-Минлону получают *В*-норкопростанол-3α (**XIV**) (после омыления), т. пл. 93—94,5° (из водн. $CH_3OH$). Охлажденный (0°) р-р 50 *мг* бихромата натрия в 0,5 *мл* $CH_3COOH$ добавляют к 50 *мл* **III** в 1 *мл* $C_6H_6$ и 1 *мл* ацетона, смесь оставляют на 10 час. при 2—3°, получают 15 *мг* комплекса (**XV**) *В*-норкопростанол-6β-она-3 (**XVI**) и **I**, т. пл. 144—144,5°. **XV** получают также окислением смеси продуктов р-ции после восстановления **I** $NaBH_4$. При хроматорафировании **XV** на $Al_2O_3$ выделяют **XVI**, т. пл. 151,5—152° (из эф.-петр. эф.), [α]*D* +57,5°; 6-тозилат (**XVII**), т. пл. 148—149° (из эф.-петр. эф.). 200 *мг* **XVII** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире и, продукты р-ции хроматографируют на $Al_2O_3$. Получают 70 *мг* **VI**, 30 *мг* *В*-норкопростанона-3 (**XVIII**), т. пл. 64,5—65,5° (из $CH_3OH$), [α]*D* +37,1° и 30 *мг* **I**. **XVIII** получают также окислением **XIV**. Восстанавливают 50 *мг* **XVIII** $LiAlH_4$, после хроматографирования на $Al_2O_3$ получают **XIV**; при восстановлении **XIII** по Хуан-Минлону также получают **XIV**. [α]*D* определены в $CHCl_3$, приведены кривые ИК-спектров **X**, **XI**, **XIII**, **XVI** и **XVIII**. Э. Мистрюков

**6Ж330. Стероиды и родственные природные соединения. II. Метод непосредственного превращения сложных эфиров в простые.** Pettit George R., Kasturi T. R. Steroids and related natural products. II. A method for the direct conversion of esters to ethers. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 875—876 (англ.).—Р-р 1,1 *г* ацетата холестанола-3β и $BF_3$ в эфире прибавляют к охлажден. суспензии $LiAlH_4$ в эфире. Через 45 мин. смесь кипятят 2 часа и после обработки получают 0,17 *г* 3β-этоксихолестана, т. пл. 81—83°, [α]*D* +23,8°. Аналогично ацетат ланостанола-3β дает 3β-этоксиланостан, выход 38%, т. пл. 134—135°, [α]*D* +53,2°, а лактон 3β,13α-диокси-13,17-секоандростановой-17 к-ты переходит в 17α-окса-D-гомоандростанол-3β, выход 43%, т. пл. 181—183°, [α]*D* 0,00°; 3-ацетат, т. пл. 145—146°, [α]*D* —18,0°. Все [α]*D* измерены в $CHCl_3$ при 20°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 2Ж308. Г. Сегаль

**6Ж331. Образование кетона 104 и выделение сопутствующих кислот.** Fieser Louis F., Huang Wei-Yuan, Goto Toshio. Origin of ketone 104 and isolation of a companion acid, «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 7, 1688—1693 (англ.).—Показано, что «кетон 104» $C_{27}H_{44}O_3$ (**I**) образуется при окислении холестерина (**II**), а не присутствующих в **II** примесей. Предложен улучшенный способ получения **I** путем окисления **II** р-ром $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$. Кроме того, выделены другие продукты окисления **I**, и синтезирован изомерный «дезоксикетону 104» (3α,5α)(3β,4)-диэпокси-4,5-секохолестан (**III**) и аналог **I** $C_{25}H_{38}O_5$ (**IV**), полученный при окислении метилового эфира $\Delta^5$-холеновой к-ты (**V**). Смесь 4,8 *г* холестандиола-3β,5α (**VI**) и 6 *г* *п*-толуолсульфохлорида в 40 *мл* пиридина оставляют на 17 час. при 20°, разбавляют ледяной водой и получают 4,75 *г* 3-тозилата **VI** (**VII**), т. пл. 137—138° (разл.; из $CH_3OH$), [α]*D* —3°. К р-ру алкоголята (из 1 *г* Na или K в 100 *мл* *трет*-$C_4H_9OH$) добавляют 2,4 *г* **VII** и смесь кипятят 2 часа. Р-ритель удаляют в вакууме, остаток разбавляют водой и экстрагируют эфиром. После хроматографирования на $Al_2O_3$ (нейтр.) получают 0,6 *г* 4,5-секо-$\Delta^3$-холестенона-5 (**VIII**), 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 145—150°, и 0,6 *г* эпихолестерина, т. пл. 140—142° (из хлф.-$CH_3OH$), [α]*D* —41°. Р-р 2,5 *г* **VIII** и 1,77 *г* $OSO_4$ в 10 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) и 25 *мл* $C_6H_6$ оставляют на 2 часа при 20°, прибавляют р-р 6 *г* $Na_2SO_3$ в 80 *мл* воды и 150 *мл* спирта и кипятят смесь 2 часа. Полученный таким образом неочищ. диол (**IX**) растворяют в 5 *мл* эфира и 5 *мл* $C_6H_6$, прибавляют 0,2 *мл* $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ и оставляют на ночь при 20°. После хроматографирования на $Al_2O_3$ получают 0,9 *г* **III**, т. пл. 101—102° (из $CHCl_3$ + + $CH_3OH$), [α]*D* +20°. 1,03 *г* **VIII** гидрируют над 10%-ным Pd/C, получают 4,5-секохолестанон-5 (**IX**), масло, ДНФГ, т. пл. 183—184° (из $CHCl_3$ + $CH_3OH$). При восстановлении **IX** по Хуан-Минлону получают 4,5-секохолестан, масло, [α]*D* +27°. Окислением 15 *г* **V** с помощью $Na_2Cr_2O_7$ получают 250 *мг* **IV**, т. пл. 135—137° (из $CH_3OH$), [α]*D* —39,7°. К кипящему р-ру 20 *г* **II** в 65 *мл* $C_6H_6$ прибавляют нагретый до 70° р-р 150 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ в 470 *мл* $CH_3COOH$. После окончания экзотермич. р-ции (10 мин.) смесь кипятят 1 час., охлаждают, разбавляют 250 *мл* воды и экстрагируют смесью 130 *мл* эфира и 130 *мл* петр. эфира, органич. слой промывают разб. HCl к-той и р-ром NaCl и кислую часть продуктов р-ции (**X**) отделяют с р-ром NaOH (выход 5 *г*). **X** разделяют с помощью реактива Жирара на кетонную фракцию (**XI**) (1,9 *г*) и некотонную (3,1 *г*). Из нейтр. части продуктов р-ции (1,55 *г*) после кристаллизации из $CH_3OH$ получают 870 *мг* **I**, т. пл. 123—124°. При аналогичном окислении 20 *г* **II** с последующей отгонкой р-рителя при 120° и кипячением 4 часа из 1,7 *г* **XI** получают 0,7 *г* дуоанеловой к-ты (**XII** R + R′ = O), т. пл. 144—145°, [α]*D* +17,8°. Строение **XII** подтверждается спектральными данными, а также синтезом из к-ты Бутенандта (**XIII**) или смеси к-т, содержащей, по-видимому, к-ту Виндауса (Windaus, Ber., 1909, **42**, 3774). К нагретому до 50° р-ру 20 *г* **II** в 65 *мл* $C_6H_6$ прибавляют нагретый (50°) р-р 75 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ в 300 *мл* $CH_3COOH$. Во время экзотермич. стадии (30 мин.) реакционную смесь охлаждают (ниже 60°), затем оставляют на ночь. Из кислой части продуктов р-ции получают 2,7 *г* **XIII**, т. пл. 179—181° (из эф.-петр. эф.). К р-ру 5 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ в 15 *мл* $CH_3COOH$ при 50° добавляют 1 *г* **XIII** и 5 *мл* $CH_3COOH$ и смесь нагревают 4 часа при 110°. После обычной обработки выделяют 38 *мг* **XII**, метиловый эфир, т. пл. 77,5—78,5°. Восстановлением $NaBH_4$ получена дигидро-**XII** (**XIV** R = ... H, R′ = —OH), т. пл. 160—161° (из ацетона), [α]*D* +19,5°. Строение **XIV** подтверждается затрудненной лактонизацией (кипячение 12 час. с $CH_3OH$ + HCl к-та) в γ-лактон, т. пл. 100,5° (из $CH_3OH$), [α]*D* +16°. При окислении **XII** бромной щелочью получают дикислоту $C_{20}H_{34}O_4$, т. пл. 179—180,5° (из водн. ацетона). [α]*D* определялось в $CHCl_3$ приведены данные по ИК-спектрам **III**, **IV** и **IX** и спектры ядерного магнитного-резонанса **III** и **XII**. Э. Мистрюков

**6Ж332. Реакция ацетатов холестенона с этандитиолом.** Fieser Louis F., Yuan Ching, Goto Toshio. Reaction of cholestenolone acetates with ethanedithiol. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 8, 1996—2001 (англ.).—Исследовано строение продуктов р-ции ненасыщенных кетонов ряда холестана с этандитиолом (**I**) и обсуждается вероятный механизм их образования. К р-ру 0,6 *г* ацетата $\Delta^4$-холестенол-6β-она-3 (**II**) в 10 *мл* $CH_3COOH$ прибавляют 1 *мл* **I** и 1 *мл* эфирата $BF_3$

(III), оставляют на два дня и осаждают продукт р-ции $CH_3OH$. После переосаждения метанолом из р-ра в $CHCl_3$ получают 0,5 *г* 3-этиленкеталя 6α-(2′-меркаптоэтил)-$\Delta^4$-холестенона-3 (IV), т. пл. 131—132°, [α]*D* +66°. 0,02 *г* II обрабатывают 1 *мл* I и 1 *мл* III 8 час. при 25°, получают бисэтилентиокеталь холестандиона-3,6 (V), т. пл. 217—219° (из хлф.). Аналогично из 50 *мг* **IV** получают 20 *мг* V. 0,6 *мг* **IV** кипятят с 6 *г* скелетного Ni в 70 *мл* абс. спирта 6 час., кристаллизацией продукта р-ции из $CH_3OH$ получают 0,3 *г* холестана (VI), т. пл. 74—75°. Авторы предполагают, что IV образуется через катион (VII) с последующей кетализацией, что подтверждается синтезом **IV** из ацетата $\Delta^4$-холестенол-6α-она-3 (VIII, VIIIa кетоспирт). К р-ру 1,6 *г* **II** в 10 *мл* $CH_3COOH$ добавляют при 25° 0,29 *мл* I и, затем, 6 *мл* III. Через 20 мин. добавляют $CH_3OH$, отфильтровывают (IX) (очищают хроматографированием на $Al_2O_3$), т. пл. 165°, [α]*D* —121°. Из 0,15 *г* **IX** в 1 *мл* I с 1 *мл* III через 24 часа получают **V**. Р-р 1 *г* **II** в 4 *мл* $CH_3COOH$ обрабатывают 0,18 *г* β-меркаптоэтанола в 2 *мл* $CH_3COOH$ и 1 *мл* III, через 20 мин. образовавшуюся пасту разбавляют $CH_3OH$ и отфильтровывают 0,63 *г* (X), т. пл. 154—155° (из ацетона), [α]*D* —122°. При кипячении X (5 час.) со скелетным Ni в ацетоне получают 0,2 *г* $\Delta^4$-холестенона-3 (XI), т. пл. 80—81° (из эф.-сп.), [α]*D* +89°; тиокеталь **XI**, т. пл. 112—113°, [α]*D* +110°. Смесь 440 *мг* ацетата $\Delta^4$-холестенол-3β-она-6 (XII, XIIa, кетоспирт), 500 *мг* $ZnCl_2$, 500 *мг* $Na_2SO_4$ и 0,45 *мл* I оставляют при 20° на 84 часа, экстрагируют $CHCl_3$, к фильтрату добавляют спирт и получают 350 *мг* (XIII), т. пл. 279,5—280,5°, [α]*D* +39. **XIII** синтезируют также из **XII**, **I** или **III**. При десульфировании **XIII** получают **VI**. Р-р 4 *г* **XII** и 0,95 *г* **I** в 150 *мл* $CH_3COOH$ обрабатывают 16 *мл* **III** и хроматографируют на $Al_2O_3$. Получают 0,9 *г* (XIV), т. пл. 185—186° (из этилацетата-сп.), [α]*D* —76°; дисульфоксид (получен из **XIV** и 30%-ной $H_2O_2$ в диоксане), т. пл. 270—275° (из сп.). 1 *г* **XIV** кипятят с 8 *г* Ni в 70 *мл* диоксана (7 час.); получают холестанон-6, т. пл. 84—88°. К р-ру 45 *г* **XIV** в 0,5 *мл* **I** прибавляют 0,5 *мл* **III**. После кристаллизации продукта р-ции из ацетона получают 40 *мг* (XV), т. пл. 234°, [α]*D* —20°. К р-ру 1 *г* **XII** в 15 *мл* $CH_3COOH$ прибавляют 1 *мл* **III**, оставляют на ночь, разбавляют водой, экстрагируют $C_6H_6$, продукт р-ции хроматографируют на $Al_2O_3$. Получают $\Delta^{2,4}$-холестадиенон-6 (XVI), выход 15%, т. пл. 125—126° (из сп.) и **XII**, выход 40%, что по мнению авторов, подтверждает предположения об образовании **XIV** через промежуточный катион (XVII). Р-р 7,3 *г* енольного

VII XVII

IX, X XIII, XV XIV

IX R=S; X R=O; XIII α-H при $C_{(4)}$; XV β-H при $C_{(4)}$

эфира $\Delta^4$-холестендиона-3,6 в 300 *мл* эфира кипятят 2 часа с 350 *мг* $LiAlH_4$, получают 4,3 *г* 6-этокси-$\Delta^{4,6}$-холестадиенола-3β (XVIII), т. пл. 96,5—97,5° (из петр. эф.), [α]*D* —52,9°. Омыляют 200 *мг* **XVIII** в 20 *мл* 80%-ного спирта в присутствии 400 *г* винной к-ты (20°, 12 час.), получают 170 *мг* **XIIa**, т. пл. 151,5—152,5°, [α]*D* —11,8°; ацетат, т. пл. 109—110°. Разделением смеси **VIII** и **II**, образующейся при кипячении **II** в 80%-ной $CH_3COOH$, получают **VIII**, т. пл. 90—91° (из водн. $CH_3OH$), [α]*D* +93,9°. **VIIIa** имеет т. пл. 124—125° (из водн. $CH_3OH$), [α]*D* +62°. В качестве модельных соединений для ядерно-магнитно-резонансной спектроскопии (ЯМР) синтезированы: этилентиокеталь ацетата холестанол-3β-она-6, т. пл. 156—157° (из ацетона), и биспропилентиокеталь холестандиона-3,6, т. пл. 180—181°, [α]*D* +80°. Приведены данные по УФ-спектрам **VIII—X**, **XII**, **XIIa**, **XVI**, **XVIII** и по ИК-спектрам **XI**, **XIV** и **XVI**, а также кривые спектров ЯМР синтезированных тиокеталей. [α]*D* определены в $CHCl_3$.

Э. Мистрюков

**6Ж333. Получение и некоторые физические свойства сложных эфиров стеринов растительного происхождения.** Kuksis A., Beveridge J. M. R. Preparation and certain physical properties of some plant steryl esters. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1209—1219 (англ.).—Действием ангидридов (метод А) или хлорангидридов (метод Б) на β-ситостерин (I), γ-ситостерин (II), стигмастерин (III), стигмастанол (IV), γ-ситостанол (V) и эргостерин (VI) в присутствии пиридина синтезированы следующие сложные эфиры I—VI [указаны соединение, метод, р-ритель, условия р-ции (кип. = кипячение 0,5—1 час), выход в %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{25}D$ (в хлф.; *c* 2) в °]: ацетат I, А, $C_6H_6$, 20° —12 час., 98, 125, —41; бутират I, А, $C_6H_6$, 20° —12 час., 95, 111, —40; капроат I, Б, $C_6H_6$, кип., 95, 105,5, —38; каприлат I, Б, $C_6H_6$, кип., 95, 99, —36; каприат I, Б, $C_6H_6$, кип., 80, 92, —33; лаурат I, Б, $C_6H_6$, кип., 82, 84, —31; миристат I, Б, толуол, кип., 85, 86,5, —30; пальмитат I, Б, толуол, кип., 80, 85,5, —28; стеарат I, Б, толуол, кип., 80, 89, —28; олеат I, Б, $C_6H_6$, кип., 70, 52, —28; линолат I, Б, $C_6H_6$, кип., 60, 43, —28; линоленат I, Б, $C_6H_6$, кип., 60, 36, —28; арахидат I, Б, ксилол, кип., 65, 92, —27; бегенат I, Б, ксилол, кип., 65, 95, —27; ацетат II, А, $C_6H_6$, 20° —12 час., 90, 140, —43; бутират II, А, $C_6H_6$, 20° —12 час., 90, 121,5, —; капроат II, Б, $C_6H_6$, кип., 90, 114,5, —; каприлат II, Б, $C_6H_6$, кип., 92, 108, —39; каприат II, Б, $C_6H_6$, кип., 85, 101, —; лаурат II, Б, $C_6H_6$, кип. 75, 95, —; миристат II, Б, $C_6H_6$, кип., 75, 91, —; пальмитат II, Б, $C_6H_6$, кип., 77, 95, —30; стеарат II, толуол, кип., 79, 98, —; олеат II, Б, $C_6H_6$, кип., 63, 55, —; линолат II, Б, $C_6H_6$, кип., 55, 51, 30; линолеат II, Б, $C_6H_6$, кип., 51, 39, —; арахидат II, Б, ксилол, кип., 63, 101, 28; бегенат II, Б, ксилол. кип., 61, 104; ацетат III, А, $C_6H_6$, 20° —12 час., 95, 142, —54; бутират III, А, $C_6H_6$, 20° —12 час., 90, 123, —53; капроат III, Б, $C_6H_6$, кип., 95, 115, 51; каприлат III, Б, $C_6H_6$, кип. 93, 112, —48; каприат III, Б, $C_6H_6$, кип., 91, 106, —46; лаурат III, Б, $C_6H_6$, кип., 73, 102,5, —44; миристат III, Б, $C_6H_6$, кип., 71, 101,5, —41; пальмитат III, Б, $C_6H_6$, кип., 74, 99,5, —41; стеарат III, Б, $C_6H_6$, кип., 70, 102, —39; олеат III, Б, $C_6H_6$, кип., 57, 57, —39; линолат III, Б, $C_6H_6$, кип., 54, 50,5, —; линоленат III, Б, $C_6H_6$, кип., 49, 38, —; арахидат III, Б, ксилол, кип., 63, 104, —37; ацетат IV, Б, $C_6H_6$, кип. 99, 136, +13,3; бутират IV, Б, $C_6H_6$, кип., 87, 117, —; капроат IV, Б, $C_6H_6$, кип., 84, 109, +12,7; каприлат IV, Б, $C_6H_6$, кип., 86, 102, +12; каприат IV, Б, $C_6H_6$, кип., 83, 96, —; лаурат IV, Б, толуол, кип., 80, 91, +10; миристат IV, Б, толуол, кип., 77, 89,5, +10; пальмитат IV, Б, толуол, кип., 74, 90,5, —; стеарат IV, Б, ксилол, кип., 76, 92, —; олеат IV, Б, $C_6H_6$, кип., 67, 53, +9,5; линолат Б, $C_6H_6$, кип., 59, 48, —; линоленат, Б, $C_6H_6$, кип., 47, 42, —; ацетат V, Б, $C_6H_6$, кип., 93, 139, +12; бутират V, Б, $C_6H_6$, кип., 91, 120, +10,3; капроат V, Б, $C_6H_6$, кип., 90, 112,5, 9,5; каприлат V, Б, $C_6H_6$, кип., 89, 104,5, —; каприат V, Б, толуол, кип., 77, 97, +7,5; лаурат V, Б, толуол, кип., 75, 92, +7,5; миристат V, Б, толуол, кип., 73, 90, —; пальмитат V, Б, толуол, кип., 75, 93, —; стеарат V, Б, толуол, кип., 69, 96, +7,0; олеат V, Б, $C_6H_6$, кип, 70, 52, +6,5; линолат V, Б, $C_6H_6$, кип., 61; 44, —; линоленат V, Б, $C_6H_6$, кип., 57, 39, —; арахидат V, Б, ксилол, кип., 76, 101, +6,0; бегенат

V, ксилол, кип., 78, 103, —; ацетат **VI**, А, $C_6H_6$, 20°—12 час., 95, 177, —88; бутират **VI**, А, $C_6H_6$, 20°—12 час., 90, 134, —85; капроат **VI**, А, $C_6H_6$, кип., 75, 125,5, —; каприлат VI, А, $C_6H_6$, кип., 65, 121, —80; капрат VI, А, $C_6H_6$, кип., 50, 117,5, —; лаурат **VI**, Б, $C_6H_6$, кип., 70, 116, —; миристат **VI**, Б, $C_6H_6$, кип., 70 115, —67; пальмитат VI, Б, $C_6H_6$, кип., 72, 107, —; стеарат VI, Б, $C_6H_6$, кип., 60, 113, —59; олеат **VI**, Б, $C_6H_6$, кип., 50, 68, —; линолат VI, Б, $C_6H_6$, кип., 40, 58, —58; линоленат VI, Б, $C_6H_6$, кип., 40, 47; —; арахидат **VI**, Б, толуол, кип. 50, 116, —58; беганат VI, Б, толуол, кип. 50, 115, —; Авторы считают, что ранее отмеченные явления мезоморфии при плавлении сложных эфиров стеринов обусловлены наличием примесей.

Л. Бергельсон

**6Ж334. Синтезы в группе эстрогенных гормонов. XIX. О перегруппировке Вагнера — Мейервейна для 1-метил-2-этилциклогексилкарбинола и аналогии в ряду октагидрофенантрена.** Jílek J. O., Protiva M. Synthetische Versuche in der Gruppe der östrogenen Hormone. XIX. Über die Wagner — Meerweinsche Umlagerung von 1-Methyl-2-äthylcyclohexylcarbinol und deren Analogie in der Octahydrophenanthrenreihe. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25**, № 1, 165—179 (нем.; рез. русск.).—Восстановлением лактона 1-(2-*м*-метоксифенилэтил) - 2-этил-3 - метилциклогексанол-3-карбоновой к-ты (I) при помощи $LiAlH_4$ получают 1-(2-*м*-метоксифенилэтил)-2-этил-3 - метил-3-оксиметилциклогексанол (II). Циклизация **II** при помощи полифосфорной к-ты приводит к в-ву (**III**) $C_{19}H_{26}O$. Для установления структуры **III** авторы исследовали перегруппировку аналога II, а именно 1-метил-2-этилциклогексилкарбинола (IV). Взаимодействие **IV** с полифосфорной к-той приводит к смеси углеводородов, гидрированием которой получают смесь, состоящую (по данным ИК-спектра) преимущественно из 1,2-диэтилциклогексана (**V**) с примесью 1-метил-3-этилциклогептана (**VI**). На основе этих данных авторы считают, что III равным образом представляет собой смесь, состоящую главным образом из 1-этил-2-этилиден -7- метокси-1,2,3,4,9,10,11,12- октигидрофенантрена. Описан синтез IV—VI и 1-метил-2-этилциклогептана (VII). К 4 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* эфира прибавляют в течение 2 час. р-р 15 *г* I в 200 *мл* эфиры, кипятят 3 часа, разлагают 100 *мл* воды и 100 *мл* 10%-ной $H_2SO_4$ и получают 14,4 *г* II, т. пл. 84—87° (из эф.-бзл., 8 : 1). Р-р 15 *г* $P_2O_5$ в 25 *мл* $H_3PO_4$ нагревают 3,5 часа с 5 *г* **II** до 160—190°, разбавляют 300 *мл* воды и экстрагируют эфиром. После хроматографирования на 150 *г* нейтр. $Al_2O_3$ (активность II) выделено (вымывание петр. эф.) 2,3 *г* **III**, т. кип. 145—148°/0,5 *мм*. Гидрирование 0,7 *г* **III** в $CH_3COOH$ на Pd-черни дает 0,5 *г* в-ва $C_{19}H_{28}O$, т. кип. 150—160°/0,3—0,4 *мм* (т-ра бани). Из 54 *г* 2-метил-2-карбэтоксициклогексанона и $C_2H_5MgBr$ (из 7,2 *г* Mg) приготовляют обычным способом 37,3 *г* 2-метил-2-карбэтокси-1-этилциклогексанола, т. кип. 116—122°/10 *мм*. Дегидратацией 31 *г* последнего (обработка 30 *мл* $POCl_3$ в 100 *мл* пиридина 20°, 20 мин.) получают 24,2 *г* 1-метил-2-этил-1-карбэтоксициклогексена, т. кип. 90—105°/8 *мм*, который при гидрировании в $CH_3COOH$ на Pt дает 1-метил-2-этил-1-карбэтоксициклогексан (**IX**), выход 87%, т. кип. 86—98°/10 *мм*. Восстановлением 22 *г* **IX** при помощи 5 *г* $LiAlH_4$ в эфире синтезируют **IV**, выход 10 *г*, т. кип. 96—98°/8 *мм*; 4-нитробензоат, т. пл. 80—82° (из водн. сп.). 10 *г* **IV** нагревают в течение 4 ч. с 25 *г* $P_2O_5$ в 75 *мл* $H_3PO_4$ (*d* 1,71) при 160—170° и после обработки выделяют в 3,2 *г* смеси углеводородов $C_{10}H_{18}$ (**X**), т. кип. 78—85°/35 *мм*, $n^{20}D$ 1,4588 и 1,9 *г* углеводорода $C_{20}H_{34}$ (**XI**), т. кип. 150—160°/8 *мм* (т-ра бани), $n^{20}D$ 1,4923. Установлено, что XI содержит 2 двойные связи. Гидрированием 2,6 *г* X на Pd-черни в спирте получено 1,55 *г* смеси углеводородов (Xa) $C_{10}H_{20}$, т. кип. 148—150°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4462. К смеси 90 *г* 2-карбэтоксициклогексанона и 96 *г* $C_2H_5J$ прибавляют по каплям при охлаждении р-р $CH_3ONa$ (из 12,2 *г* Na и 100 *мл* $CH_3OH$), смесь размешивают до отвердения, оставляют на 12 час., затем кипятят 12 ч., разлагают водой, извлекают эфиром и получают 81,6 *г* 2-этил-2-карбэтоксициклогексанона (**XII**), т. кип. 122—124°/9 *мм*. Смесь 40,8 *г* **XII**, 40,8 *г* KOH и 816 *мл* 50%-ного $CH_3OH$ кипятят 15 ч., медленно подкисляют 108 *мл* конц. HCl, кипятят 2 часа, разбавляют водой, экстрагируют петр. эфиром и получают 20,4 *г* 2-этилциклогексанона (**XIII**), т. кип. 90—94°/40 *мм*, $n^{20}D$ 1,4510; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 163—164° (сп.). Взаимодействием 18,9 *г* **XIII** с $C_2H_5MgBr$ (из 4,5 *г* Mg) получают 21 *г* неочищ. 1,2-диэтилциклогексанола, который дегидратируют медленной перегонкой (дважды) с 0,1 *г* $J_2$. Из дистиллята после сушки, перегонки над Na и хроматографирования на $Al_2O_3$ выделено 12 *г* 1,2-диэтилциклогексена, т. кип. 169—171°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4637, гидрирование которого на Pd-черни в этилацетате привело к **V**, т. кип. 171—172°, $n^{20}D$ 1,4459. К смеси 48 *г* циклогексанона, 125 *г* *p*-толилсульфонилметилнитрозоамида и 160 *мл* 90%-ного спирта прибавляют (2 часа, 10—20°) р-р 15 *г* KOH в 50 *мл* 50%-ного спирта, через 30 мин. р-р 100 *г* $Na_2S_2O_3$ в 200 *мл* воды и выделяют бисульфитное соединение, которое промывают эфиром и разлагают 125 *г* $NaCO_3$ и 200 *мл* воды. Отгонкой с паром выделяют 24,9 *г* циклогептанона, т. кип. 74—75°/23 *мм*, $n^{20}D$ 1,4608; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 148—150° (сп.). Кетон переводят в 2-карбэтоксициклогептанон (**XIV**), выход 59%, т. кип. 116—124°/8—10 *мм*. Смесь 64 *г* **XIV** и 7,9 *г* порошка Na в 500 *мл* $C_6H_6$ кипятят до растворения Na, прибавляют 90 *г* $C_2H_5J$ и кипятят 35 час. После обычной обработки получают 52 *г* 2-этил-2-карбэтоксициклогептанона (**XV**), т. кип. 125—128°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4629. Аналогично из **XIV** и $CH_3J$ получен 2-метил-2-карбэтоксициклогептанон (**XVI**), т. кип. 120—123°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4600. Смесь 26 *г* **XV**, 26 *г* KOH и 520 *мл* 50%-ного $CH_3OH$ кипятят 15 час., подкисляют HCl и после прекращения выделения $CO_2$ кипятят еще 2 часа. После разбавления водой и экстракции эфиром получают 2-этилциклогептанон (**XVII**), выход 82%, т. кип. 200—203°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4593; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 118—119° (из сп.). Аналогично из **XVI** получают 2-метилциклогептанон (**XVIII**), выход 67%, т. кип. 182—185°, $n^{20}D$ 1,4571; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 123° (сп.). К р-ру алкоголята (из 4,1 *г* Na и 95 *мл* спирта) при —8 до —5° прибавляют 23,3 *г* **XVII** и 24,3 *г* $(COOC_2H_5)_2$, выдерживают 5 час. при 0° и 5 суток при 4°, подкисляют при 0—5° 2 н. $H_2SO_4$ и экстрагируют эфиром. Продукт р-ции (37 *г*) смешивают с 20 *мг* $H_3BO_3$, нагревают 4 ч. до 160—180° (т-ра бани) при 200—400 *мм* и перегоняют. Дистиллят подвергают подобной обработке еще раз и получают 2-карбэтокси-7-этилциклогептанон (**XIX**), выход 20,6 *г*, т. кип. 125—128°/8 *мм*. Из 20,6 *г* **XIX** метилированием (аналогично метилированию **XIV**) получают 15,7 *г* 2-метил-2-карбэтокси-7-этилциклогептанона (**XX**), т. кип. 125—133°/8 *мм*. Аналогично, из 12 *г* **XV** получено 5,8 *г* 2-этил-2-карбэтокси-7-метилциклогептанона (**XXI**), т. кип. 135—140°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4588. Смесь 15 *г* **XX**, 15 *г* KOH и 300 *мл* 50%-ного $CH_3OH$ кипятят 25 час., подкисляют 40 *мл* HCl, кипятят 2 часа и получают 8,8 *г* 2-метил-7-этилциклогептанона (**XXII**), т. кип. 80°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4549; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 103—106°. Аналогично из 5,8 *г* **XXI** получено 2,8 *г* **XXII**, который, однако, существенно отличался по чистоте от **XXI**, приготовленного из **XX**. Смесь 4 *г* KOH, 25 *мл* диэтиленгликоля, 10 *мл* 90%-ного $NH_2OH \cdot H_2O$ и 4 *г* **XXII** кипятят 2 часа с отгонкой, постепенно поднимая т-ру до 200°, которую выдерживают 3,5 часа. После обычной обработки получают 1,4 *г* **VI**, т. кип. 185—190° (т-ра бани), $n^{20}D$ 1,4514. К $C_2H_5MgJ$ (из 0,95 *г* Mg), прибавляют 4,3 *г* **XVIII** в 10 *мл* эфира при 0°, смесь оставляют на 3 часа при 0° и 20 час. при 20°, после обработки получают 4,2 *г* 1-этил-2-метилциклогепта-

нола (XXIII), т. кип. 83—93°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4698. К р-ру 4 *г* XXIII в 200 *мл* эфира прибавляют 60 *мл* пиридина и затем (при 0°) 3,5 *г* $SOCl_2$; смесь оставляют на 2 часа при 0° и 2 часа при 20°. После обработки и хроматографирования продукта р-ции на $Al_2O_3$ и вымывания петр. эфиром выделяют 1,5 *г* 1-метил-2-этилциклогептена, т. кип. 165—170, $n^{20}D$ 1,4639. Последний (1,3 *г*) при гидрировании на Pd-черни в смеси 5 *мл* спирта, 3 *мл* $CH_3COOH$ и 3 *мл* эфира переходит в **VII**, выход 0,9 *г*, т. кип. 180—185° (т-ра бани), $n^{20}D$ 1,4530. В работе приведены ИК-спектры V—VII и Xa. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1960, № 9, 34946. А. Emf

**6Ж335. Строение молекулы и эстрогенная активность. XXI. Стереоселективный синтез *трео*- и *эритро*-2-метил-3-(6′-метоксинафтил-2′)-гексановых кислот. 2-этил-3-(6′-метоксинафтил-2′)-пентановая кислота.** Lam Cham Binh, Jacques Jean. Structure moléculaire et activité oestrogène (XXI). Préparation stéréosélective des acides méthyl-2 (méthoxy-6′-naphtyl-2′)-3 hexanoïques thréo et érythro. Acide éthyl-2 (méthoxy-6′-naphtyl-2′)-3 pentanoïque. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 4, 711—718 (франц.).—Реакция 2-бутирил-6-метоксинафталина (I) с $CH_3CHBrCOOC_2H_5$ и Zn в $C_6H_6$ в присутствии $HgCl_2$ приводит с почти колич. выходом к смеси двух диастереомерных этиловых эфиров (ЭЭ) 3-окси-2-метил-3-(6′-метоксинафтил-2′)-гексановых к-т (смесь А). С помощью р-тива Жирара П ее очищают от следов I и дробной кристаллизацией из водн. спирта выделяют изомеры с т. пл. 100—102° и 69,5—71°; оба изомера содержатся в смеси А в сравнимых кол-вах. Неочищ. смесь А кипятят 2 мин. с НСООН и продукт дегидратации омыляют 1,5 н. спиртов. NaOH. Из смеси к-т (выход колич.) кристаллизацией из толуола выделена к-та, выход 40%, т. пл. 158—160°, которой приписана ф-ла (II). Р-римость **II** в толуоле при 20° составляет 1,5 *г*/100 *мл*. Оставшуюся от выделения II смесь к-т (смесь Б) хроматографируют на $SiO_2$ (бзл., затем бзл.-эфир 49 : 1) и выделяют вторую к-ту с т. пл. 158—160° (из водн. $CH_3OH$), которой приписано строение (III), и к-ту с т. пл. 71—72° (из водн. сп.), для которой предложена ф-ла (IV). Метиловые эфиры **II** и **III** имеют одинаковую т. пл. 49—50°. Смесь Б содержит 70% II, 15% III и 15% IV. Если кипячение смеси А с НСООН вести в течение 2 час., то после отде-

II, IV — III — VI, VII

R везде 6-метоксинафтил-2; II $R^1=C_2H_5$, $R^2=H$; **IV** $R^1=H$, $R^2=C_2H_5$; VI $R^3=H$, $R^4=CH_3$; VII $R^3=CH_3$, $R^4=H$

ления II (осаждение петр. эфиром) хроматография на $SiO_2$ дает, в основном, IV. Состав смеси к-т при этом приблизительно равен 25% **II** и 25% **III**, 50% **IV**. Показано, что II и III устойчивы при 3-х часовом кипячении с разб. спиртов. NaOH. Строение **II** и **IV** доказано окислением их действием щел. р-ра $KMnO_4$ до 2-пропионил-6-метоксинафталина (V). В тех же условиях III остается без изменения. Конфигурация II—IV при двойной связи определена на основании данных по УФ-спектрам. Заметная эстрогенная активность III свидетельствует в пользу *транс*-расположения алкильных групп при двойной связи, при котором структурная аналогия с эстроном максимальна. При каталитич. гидрировании **II** над **Pt** (из $PtO_2$) в спирте образуется смесь двух насыщ. к-т, которую хроматографированием на $SiO_2$ (из бзл., вымывание смесью бзл.+ эфир 97 : 3) разделяют на *эритро*-изомер (VI) с т. пл. 145—146° (из водн. $CH_3OH$) и *трео*-изомер (VII) с т. пл. 116—117°; их метиловые эфиры имеют соответственно т. пл. 83—85° и 57—58°. При гидрировании над Pt (из $PtO_2$) в спирте **II—IV** образуют, соответственно, 75, 75 и 15% **VII**; преимущественное образование **VII** при каталитич. гидрировании **III** рассматривается как доказательство *трео*-конфигурации **VII**. При гидрировании Na-солей **II** и **IV** над скелетным Ni в воде выход **VII** составляет, соответственно, 45 и 75%. При р-ции **V** с $CH_3CH_2CHBrCOOC_2H_5$ и Zn в $C_6H_6$ в присутствии $HgCl_2$ с хорошим выходом образуется смесь диастереомерных этиловых эфиров (ЭЭ) 3-окси-2-этил-3-(6′-метоксинафтил-2′)-пентановой к-ты (смесь В), из которой кристаллизацией из $CH_3OH$ выделены изомер с т. пл. 119—120° (р-римость при 20° равна 1,5 *г*/100 *мл*) и изомер с т. пл. 77—78° (р-римость при 20° равна 3 *г*/100 *мл*). Смесь В нагревают в НСООН до начала кипения, нейтрализуют, удаляют частично образующийся при этой р-ции **V** с помощью реактива Жирара П и получают в качестве единственного продукта ЭЭ 2-этил-3-(6′-метоксинафтил-2′)-$\Delta^3$-пентеновой к-ты (**VIII**, **VIIIa** к-та), т. пл. 80—82° (из $CH_3OH$). При омылении **VIII** нагреванием с 1,5 н. спиртов. NaOH получена **VIIIa**, т. пл. 86—87° (из гексана). При 3-х часовом кипячении **VIII** с НСООН никакой изомеризации не происходит, что указывает на устойчивость конфигурации при двойной связи. Окисление VIIIa щел. $KMnO_4$ (≈ 0,5%-ный р-р) с последующим декарбоксилированием промежуточно образующейся β-кетокислоты при кипячении (10 мин.) приводит к I. При гидрировании **VIIIa** над Pt (из $PtO_2$) в спирте образуется лишь одна насыщ. к-та с т. пл. 165—166° с неустановленной конфигурацией. Обсуждается влияние заместителей в α- и β-положениях алифатич. цепи на направление дегидратации образующихся при р-ции Реформатского β-оксиэфиров. Сообщение XX см. РЖХим, 1960, № 23, 92484. Э. Серебряков

**6Ж336. Получение 9-фторстероидов.** Bergstrom Clarence G., Dodson R. M. The preparation of 9-fluorosteroids. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 13, 3479—3480 (англ.).—При обработке 21-ацетата 17α-оксикортикостерона 70%-ным р-ром HF в пиридине и превращении $\Delta^{9(11)}$-смеси в 9,11 β-окись (см. РЖХим, 1958, № 12, 39763) с последующим хроматографированием на $SiO_2$ получены 21-ацетат 9,11β-эпокси-$\Delta^4$-прегнендиол-17α,21-диона-3,20 и 21-ацетат 9α-фтор-$\Delta^4$-прегнендиол-17α,21-диона-3,20 (I), т. пл. 264—267°, $[\alpha]D$ +123°. Строение I доказано гидролизом в 9α-фтор-$\Delta^4$-прегнендиол-17α,21-диона-3,20 (II), т. пл. 235—238°, $[\alpha]D$ +105,5°, при окислении которого получен 9α-фтор-$\Delta^4$-андростендион-3,17 (III), т. пл. 227—228°, $[\alpha]D$ +158°. При аналогичной обработке (HF-пиридин) $\Delta^4$-андростенол-11β-диона-3,17, $\Delta^4$-андростенол-9α-диона-3,17 или $\Delta^{4,9(11)}$-андростадиендиона-3,17 (малый выход) также образуется **III**, в то время как $\Delta^4$-андростенол-11α-дион-3,17 не реагирует с HF в пиридине. Аналогичным образом из 21-ацетата кортикостерона получен 21-ацетат 9α-фтордезоксикортикостерона (IV), т. пл. 188—190°, $[\alpha]D$ +169,5°. Строение 9α-фторстероидов основано на данных молекулярных вращений, ядерно-магнитных спектров, а также данных биологич. активности. Так **IV** в 12 раз активнее ацетата дезоксикортикостерона в пробе на удержание Na. Высказан взгляд о влиянии F на увеличения активности. Приведены данные по УФ-спектрам для **I—IV**. $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$. С. Ананченко

**6Ж337. 4-оксааналоги стероидов.** Atwater Norman W., Ralls Jack W. 4-oxasteroid analogs. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 8, 2011—2014 (англ.).—Исследовались свойства и превращения продуктов озонолиза бензоата тестостерона (I). Р-р 20 *г* I в 325 *мл* $CH_3COOH$ в 325 *мл* этилацетата озонируют при охлаждении льдом и солью и озонид разлагают 20 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ в 40 *мл* воды 16 час. при 20°. Смесь разбавляют эфиром, промывают водой и 2%-ным р-ром NaOH. После подкисления щел. р-ра получают 14,9 *г* 17β-бензоилокси- 5-кето-3,5-секо-А- норандростановой-3 к-ты (II), т. пл. 175—176° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$], $[\alpha]D$ +127°.

Полученная таким образом **II** отличается от 17-бензоата 4-оксаандростандиол-5,17β-она-3 (**III**), синтезированного ранее озонолизом I (см. Turner R. B., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 579). Строение **II** подтверждается изомеризацией **III** в **II** при нагревании до 165°, спектральными данными и описанными ниже превращениями. 1,38 *г* **III** в 100 *мл* 95%-ного спирта восстанавливают 0,39 *г* $NaBH_4$ в 10 *мл* воды и выпадающий осадок растворяют добавлением 50 *мл* воды и 50 *мл* спирта, добавляют еще 0,15 *г* $NaBH_4$, выдерживают 3 часа при 20°, выливают в воду, подкисляют конц. HCl и получают бензоат 4-окса-5α-андростанол-17β-она-3 (**IV**), выход 59%, т. пл. 206—207,5° (из $CH_3OH$), [α]D +102° **IV** получают, также при аналогичном восстановлении **II**, выход 63%; из маточных р-ров выделяют 5β-эпимер **IV** (**V**), т. пл. 167—168° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$], [α]D +62°. 1,5 *г* **II** гидрируют над $PtO_2$ в 50 *мл* $CH_3COOH$ с последующим хроматографированием продуктов р-ции на силикагеле; получают 0,42 *г* 17β-циклогексанкарбокси-4-окса-5β-андростанона-3 (**VI**), т. пл. 200,5—203,5° (из $CH_3OH$), [α]D +12°. При кипячении **IV** (3 часа) с NaOH в водн. диоксане получают 4-окса-5α-андростанол-17β-он-3 (**VII**), т. пл. 178—179° (из этилацетата). 0,239 *г* **VII** в 15 *мл* $C_6H_6$ и 0,5 *мл* пиридина обрабатывают 15 *мл* р-ра хлорангидрида циклогексанкарбоновой к-ты, приготовленного кипячением 1 *г* к-ты с 3 *мл* $SOCl_2$ с последующей отгонкой избытка реагента и разбавлением $C_6H_6$ до 40 *мл*. Смесь оставляют на 16 час. при 20° и встряхивают с водой. Получают 5α-эпимер **VI**, т. пл. 168—170° (из хлф.-петр. эф.), [α]D +66°. При омылении **VI** или **V** как указано выше получают 4-окса-5β-андростанол-17β-он-3. Р-р 1,03 *г* **II** в 10 *мл* $C_6H_6$ обрабатывают $SOCl_2$ при 10°, оставляют на два дня при 2—3°, упаривают в вакууме и получают 0,83 *г* бензоата 5-хлор-4-оксаандростанол-17β-она-3 (**VIII**), т. пл. 184—189° (из ацетона), [α]D +61°. Из 0,28 *г* **VIII** в 5 *мл* $C_5H_5N$ и 5 *мл* $CH_3OH$ получают (90 час. при 20°) 0,19 *г* бензоата 5-метокси-4-оксаандростанол-17β-она-3 (**IX**), т. пл. 234—238° (из $CH_3OH$-$CH_2Cl_2$), [α]D +72°; аналогично синтезируют бензоат 5-аллилокси-4-оксаандростанол-17β-она-3, т. пл. 162—164,5°, [α]D +67° и соответствующий бензиловый эфир, т. пл. 230—236°, [α]D +67°. **IV**, **V** и **IX** обладают слабой андрогенной и анаболич. активностью. [α]D определены в $CHCl_3$. Приведены данные по ИК-спектрам полученных соединений.

Э. Мистрюков

**6Ж338. Новые превращения в ряду стероидов.** Schaffner K., Arigoni D., Jeger O. Neuartige Umwandlungen bei den Steroiden. «Experientia», 1960, **16**, № 5, 169—180 (нем.; рез. англ.).—Обзор. Библ. 74 назв.

Ж. Н.

**6Ж339. Исследования по синтезу 16α-оксипроизводных ряда андростана.** Zderic Juan A., Bowers Alberto. Experimentos sobre la sintesis de derivados 16α-hidroxi de la serie del androstano. «Ciencia (Mexico)», 1960, **20**, № 1—2, 23—28 (исп.; рез. англ.).—Производные 16α-оксиандростана интересны как потенциальные гипотенсивные агенты. Наилучшие результаты достигнуты при восстановлении 16-кетостероидов Ca в жидком $NH_3$. Р-р 0,63 *г* диацетата $\Delta^5$-андростендиол-3β,17β-она-16 в 20 *мл* безводн. тетрагидрофурана прибавляют в течение 5 мин. к р-ру 1,1 *г* Ca в 200 *мл* жидкого $NH_3$, спустя 15 мин. избыток Ca удаляют прибавлением $CH_3OH$, добавляют 150 *мл* р-ра NaCl и продукты р-ции экстрагируют $CHCl_3$. После хроматографирования на 28 *г* $Al_2O_3$, вымывание смесью $C_6H_6$-эфир (1 : 1) дает 0,15 *г* $\Delta^5$-андростендиола-3β,16β (**Ia**), т. пл. 143—145° (из ацетона-гексана); вымывание эфиром дает $\Delta^5$-андростендиол-3β,16α (**Iб**), выход ≈40%, т. пл. 217—218° (из ацетона-$CH_3OH$). При р-ции 0,20 *г* $\Delta^5$-андростенол-3β-она-16 с р-ром 0,3 *г* Li в 150 *мл* жидкого $NH_3$ с последующим хроматографированием продуктов р-ции на 10 *г* $Al_2O_3$ выделено по 30 *мг* **Ia** и **Iв** и 70 *мг* в-ва с т. пл. > 280°, являющегося несопряженным кетоном (данные УФ- и ИК-спектров). Наличие HO-группы при $C_{(17)}$ не препятствуют р-ции восстановления. Взаимодействие 1 *г* $\Delta^5$-анадростендиол-3β,17β-она-16 в 20 *мл* 1-метоксипропанола-2 с 2,0 *г* Ca в 200 *мл* жидкого $NH_3$ приводит после ацетилирования продукта р-ции смесью $(CH_3CO)_2O$-пиридин и хроматографирования на $Al_2O_3$ (фракция, вымытая смесью гексан-бензол, 85 : 15, хроматографируется повторно) к триацетату $\Delta^5$-андростентриол-3β,16α,17β, выход 70 *мг*, т. пл. 190—192° (из ацетона-гексана), и его 16-эпимеру, выход 0,3 *г*, т. пл. 214—216° (из ацетона- $CH_3OH$). К р-ру 0,5 *г* диацетата 16α,17α-эпоксиандростандиола-3β,17β (**II**) в 25 *мл* $C_6H_6$ прибавляют 0,5 *мл* эфирата $BF_3$ и по окончании р-ции (20°, 30 мин.) выделяют диацетат андростандиол-3β,16α-она-17 (**III**), выход 0,49 *г*, т. пл. 181—183°. Этот метод получения **III** из **II** эффективнее, чем описанный ранее (РЖХим, 1956, № 7, 19357.). Р-ция между 250 *мг* **III** и 3 *мл* $(CH_3SH)_2$ в 3 *мл* $C_6H_6$ в присутствии 0,05 *мл* 70%-ной $HClO_4$ (20°, 20 час.) приводит к 17-этилендитиокеталю **III** (**IV**), выход 120 *мг*, т. пл. 116—118°. При омылении **IV** с избытком ≈3%-ного KOH в $CH_3OH$ (кипячение, 30 мин.) образуется 17-этилендитиокеталь андростандиол-3β,16α-она-17 (**IVa**), выход > 70%, т. пл. 229—231° (из хлф.-$CH_3OH$), [α]D —49° (хлф.). При восстановлении 0,7 *г* **IVa** скелетным Ni в спирте (кипячение, 24 часа) с последующим двукратным хроматографированием на $Al_2O_3$ получено 55 *мг* андростанола-3 (**V**) и 15 *мг* андростандиола-3β,16α (**VI**), т. пл. 185—187° (из ацетона-гексана), [α]D +25° (сп.); диацетат, т. пл. 170—173°. Р-ция 0,45 *г* **IV** со скелетным Ni в аналогичных условиях дает, после хроматографирования на 10 *г* нейтр. $Al_2O_3$, 0,14 *г* ацетата **V** и немного (< 55 *мг*) диацетата **VI**. К р-ру 5 *г* **III** в 100 *мл* диоксана прибавляют р-р 2 *г* $NaBH_4$ в 5 *мл* воды и по окончании р-ции (20°, 45 мин.) получают 3,16-диацетат андростантриол-3β,16α,17β (**VII**); тозилат (**VIIa**), т. пл. 187—189° (из ацетона-гексана), [α]D —71° (хлф.): *n*-нитро-*o*-толуолсульфонат (**VIIб**), т. пл. 150—151°, [α]D —82° (хлф.); мезилат (**VIIв**), т. пл. 141—143°, [α]D —60° (хлф.). Восстановление **III** действием $NaBH_4$ в диоксане позволяет избежать частичного гидролиза ацетильных групп, наблюдающегося при проведении р-ции в $CH_3OH$. При окислении **VI** в ацетоне 8 н. $CrO_3$ с почти колич. выходом образуется снова **III**. Восстановление 0,5 *г* **III** избытком $LiAlH_4$ (20°, 24 часа) приводит к андростантриолу-3β,16α,17β (**VIII**), выход 0,3 *г*, т. пл. 251—253° (из $CHCl_3$-$CH_3OH$), [α]D —30° (пиридин). При попытке превратить **VIIa** в **VI** действием избытка $LiAlH_4$ в эфире или восстановлением с помощью Li в жидком $NH_3$ образуется только **VIII**; тот же результат получается при замене **VIIa** на **VIIб** или **VIIв**. Все попытки ввести **VIIa**—**VIIв** в р-цию с NaJ в ацетоне или $CH_3COOH$ в спирте оказались безуспешными. При взаимодействии 0,5 *г* **VIIa** в 50 *мл* спирта с 3 *г* KOH в 25 *мл* воды (кипячение, 2 часа) образуется 16α,17α-эпоксиандростанол-3β (**IX**), выход 0,31 *г*, т. пл. 124—125° (хроматографирование на $Al_2O_3$) и 144—145° (устойчивая модификация), [α]D +15° (хлф.). Хотя ацетат **IX** восстанавливается $LiAlH_4$ в андростандиол-3β,17α (РЖХим, 1956, № 6, 16199), восстановить сам **IX** не удается ни Li в жидком $NH_3$, ни Na в спирте; в обоих случаях с высоким выходом возвращается **IX**. Эти результаты указывают на большую стерич. затрудненность $C_{(17)}$. При окислении 3-ацетата $\Delta^5$-прегнендиол-3β,16α-она-20 в ацетоне 8 н. $CrO_3$ (0°, 2 мин.) образуется ацетат $\Delta^5$-прегненол-3β-дион-16,20 (**X**), т. пл. 155—157° (из ацетона), [α]D —111° (хлф.). При действии KOH в водн. спирте (кипячение, 1 час, $N_2$) на **X** образуется с хорошим выходом к 16,17-секо-$\Delta^5$-прегненол-3β-он-20-овой-16 к-те, т. пл. 214—215° (из ацетона), [α]D —78° (хлф.). Для **VIIб** и **X** приводятся данные УФ-спектров.

Э. Серебряков

**6Ж340. 20-метилпрегнан и его производные.** Dusza John P., Bergmann Werner. 20-methylpregna-

ne and derivatives. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 1, 79—83 (англ.).—Синтезированы 20-метил-5α-прегнан (**I**) и ряд производных **I**, и определено молекулярное вращение полученных соединений. К суспензии 2,2 *г* $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (ТГФ) прибавляют р-р 6,0 *г* 3β-ацетокси-биснор-$\Delta^5$-холеновой к-ты в 50 *мл* ТГФ, кипятят смесь 5 час., разлагают избыток реагента этилформиатом и выливают реакционную смесь в 500 *мл* 2 н. р-ра $H_2SO_4$. Получают биснор-$\Delta^5$-холендиол-3β,22 (**II**), т. пл. 204—206°, $[\alpha]D$ —47° (*c* 0,35); диацетат, т. пл. 128—129° (из водн.; $CH_3OH$), $[\alpha]D$ —51,6° (*c* 1,30). 6,4 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ прибавляют при охлаждении к р-ру 2 *г* **II** в 50 *мл*, оставляют смесь на 24 часа при 20°, выливают в 100 *мл* ледяной воды и оставляют при 5° на 24 часа. Продукт р-ции растворяют в 200 *мл* ацетона и 60 *мл* воды и омыляют кипячением с 10 *мл* конц. $H_2SO_4$ (4 часа). Получают 1,82 *г* 22-тозилата **II** (**III**), т. пл. 115—118° (из разб. ацетона), $[\alpha]D$ —37,2 (*c* 1,00). 500 *мг* $LiAlH_4$ прибавляют к р-ру 1,01 *г* **III**, в 150 *мл* диоксана, кипятят смесь 4 часа, обрабатывают обычным образом и продукты р-ции хроматографируют на $Al_2O_3$. Получают 0,59 *г* 20-метил-$\Delta^5$-прегненола-3β (**IV**), т. пл. (гидрата) 131—133° (из разб. сп.) после высушивания в вакууме, т. пл. 136—137°, $[\alpha]D$ —65,8 (*c* 1,30); ацетат, т. пл. 121—121,5°, $[\alpha]D$ —69,2° (*c* 1,37). 75 *мг* **IV** в 30 *мл* $CH_3COOH$ и 30 *мл* этилацетата гидрируют над $PtO_2$ до 20-метил-5α-прегнанола-3β (**V**), т. пл. 145—146°, $[\alpha]D$ +9,3° (*c* 1,31); ацетат, т. пл. 122—123°, $[\alpha]D$ —1,9° (*c* 1,31). Р-р 110 *мг* **V** в 3 *мл* пиридина окисляют 0,1 *г* $CrO_3$ в 5 *мл* пиридина (20°, 17 час.). После хроматографирования на $Al_2O_3$ и кристаллизации из разб. сп. получают 87 *мг* 20-метил-5α-прегнанона-3 (**VI**), т. пл. 144—145°, $[\alpha]D$ +30,2° (*c* 1,18). 100 *мг* **VI** в 10 *мл* $CH_3$-$COOH$ кипятят с 3,5 *г* Zn/Hg, через 7 час. добавляют 5 *мл* $CH_3COOH$, 20 *мл* конц. HCl к-ты, 0,5 *мл* ксилола и кипятят еще 30 мин. Хроматографированием продукта р-ции на $Al_2O_3$ выделяют **I**, т. пл. 111—112° (возгонка), $[\alpha]D$ +8,9° (*c* 1,53). 120 *мг* **IV** в 30 *мл* ацетона окисляют 0,18 *мл* р-ра $CrO_3$ (2,67 *г* $CrO_3$, 2,3 *мл* конц. $H_2SO_4$, объем доведен до 10 *мл*), через 5 мин. разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Экстракт выпаривают, остаток кипятят 10 мин. с 25 *мл* 2%-ного р-ра KOH в спирте. После хроматографирования на $Al_2O_3$ получают 30 *мг* 20-метил-$\Delta^4$-прегненона-3, т. пл. 143—144° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{27}D$ +113° (*c* 0,41). К р-ру 0,8 *г* **IV** в 25 *мл* $C_6H_6$ добавляют 1 *мл* $SOCl_2$, выдерживают 30 мин. при 20°, нагревают 90 мин. при 50—60° и получают 0,78 *г* 3β-хлор-20-метил-$\Delta^5$-прегнена (**VII**), т. пл. 147,5—148°, $[\alpha]D$ —52,4° (*c* 1,30). К 0,56 *г* **VII** в 20 *мл* кипящего *изо*-$C_5H_{11}OH$ прибавляют Na (~1 *г*) до исчезновения желтого окрашивания (90 мин.); получают 0,25 *г* 20-метил-$\Delta^5$-прегнена, т. пл. 104,5—105° (из $CH_3OH$-эф.), $[\alpha]^{26}D$ —89,7° (*c* 1,27). Смесь 2 *г* $\Delta^5$-прегненол-3β-она-20 (**VIII**), 15 *мл* 2-метокситетрагидропирана и 2 *г* кислой смолы Дауэкс-50 нагревалась 10 час. при 95°. После хроматографирования на нейтр. $Al_2O_3$ получают 1,81 *г* 3β-тетрагидропиранилового эфира **VIII** (**IX**), т. пл. 126—128°, $[\alpha]D$ +16,5° (*c* 1,45). В ранее описанных условиях (РЖХим, 1958, № 19, 64596) 2,44 *г* **IX** и метилентрифенилфосфоний (из 2,16 *г* бромистоводородного трифенилфосфония) дают 2,01 *г* 3β-хлор-20-метил-$\Delta^5$-прегнена (**VII**), т. пл. 147,5—148°, диенола-3β (**X**, **XI** диол), т. пл. 110—112° (из сп.), $[\alpha]^{24}D$ —39,6 (*c* 1,25). К р-ру 2 *г* **X** в 100 *мл* гексана добавляют 100 *мл* $CH_3OH$ и 5 капель конц. HCl. Через 1 час упаривают и, остаток кристаллизуют из водн. $CH_3OH$ (5 : 1) и получают 1,23 *г* **XI**, т. пл. 133,5—134°, $[\alpha]D$ —66,4° (*c* 0,55); ацетат, т. пл. 128,5—129° (из $CH_3$-$OH$), $[\alpha]^{27}D$ —72° (*c* 1,62). 0,7 *г* **III** кипятят с 10 *мл* коллидина 3 часа, продукты р-ции хроматографируют на $Al_2O_3$, получают 50 *мг* неочищ. **XI**. Попытки изомеризовать 20,21-двойную связь **XI** в 17,20-положение действием HCl в $CHCl_3$ успеха не имели. Окислением 0,2 *г* **XI** в выше указанных условиях получают 97 *мг* 20-метил-$\Delta^{4,20}$-прегнадиенона-3, т. пл. 152—154° (из $CH_3OH$-$H_2O$), $[\alpha]^{27}D$ +112° (*c* 1,35). 0,4 *г* **XI** в 150 *мл* абс. спирта гидрируют над 0,2 *г* 5%-ного Pd/C до **V**, выход 0,29 *г*. Из 5 *г* $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-она-20 получают тетрагидропираниловый эфир (**XII**) как указано выше (нагревание 6 час.), выход 5,4 *г*, т. пл. 165—167° (из эф.), $[\alpha]^{27}D$ +49,7 (*c* 0,95). В условиях синтеза **XI** из 2,2 *г* **XII** получают 20-метил-$\Delta^{5,16,20}$-прегнатриенол-3β (**XIII**), т. пл. 162—164°, $[\alpha]^{27}D$ —69,0° (*c* 1,39), ацетат (**XIV**), т. пл. 125—125,5, $[\alpha]^{27}D$ —75,3 (*c* 1,17); тетрагидропираниловый эфир **XIV** (**XV**), т. пл. 155—156° (из ацетона), $[\alpha]^{27}D$ —56,0 (*c* 0,82). К кипящему р-ру 0,53 *г* **XIII** в 75 *мл* абс. спирта прибавляют ~7 *г* Na в течение 90 мин., кипятят смесь 30 мин., выливают в воду и экстрагируют эфиром. Получают 0,17 *г* 20-метил-$\Delta^{5,16}$-прегнадиенола-3β (**XVI**), т. пл. 130—132°, $[\alpha]^{27}D$ —58,6° (*c* 1,40), ацетат (**XVII**), т. пл. 136—138°, $[\alpha]^{27}D$ —65,5° (*c* 1,87°). При гидрировании **XIII** или **XVI** в $CH_3COOH$ над $PtO_2$ получают **V**. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$ при 25°, в-ва кристаллизованы из $CH_3OH$. Приведены данные по УФ-спектрам **XIII**—**XVII**. Э. Мистрюков

**6Ж341. Усовершенствованный метод получения прогестерона и оксима ацетата $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-она-20 из соласодина.** Суворов Н. Н., Морозовская Л. М., Лейбельман Ф. Я., Ершова Л. И. «Мед. пром-сть СССР», 1960, № 7, 31—33.—Излагаются результаты работы по увеличению выхода ацетата $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-она-20 (**I**) при синтезе прогестерона из соласодина (**II**) (см. РЖХим, 1957, № 17, 58786; 1959, № 1, 1407). Установлено, что ацетилирование **II** протекает с оптимальным выходом при взаимодействии **II** с $(CH_3CO)_2O$ в инертном р-рителе в присутствии карбонатов щел. или щел.-зем. металлов или CaO с азеотропной отгонкой воды. Образующийся O,N-диацетат **II** при кипячении с лед. $CH_3COOH$ (15 мин.) изомеризуется в O,N-диацетат псевдосоласодина (**III**), переходящий в **I** при окислении посредством $Na_2Cr_2O_7$ в $CH_3$-$COOH$ при 25—43° с последующим кипячением в уксуснокислой среде. Выход **I** составляет 61%, считая на **II**. Гидрирование **I** над $Pd/CaCO_3$ в пиридине приводит к ацетату $\Delta^5$-прегненол-3β-она-20, превращающемуся при омылении посредством $K_2CO_3$ и последующем окислении по Оппенауэру в прогестерон, выход 47% считая на **II**. При действии метанольного р-ра $NH_2OH$ на неочищ. продукт расщепления **III** получают **I**, бекмановская перегруппировка которого приводит к ацетату дегидроэпиандростерона, выход 42%, считая на **II**. Л. Б.

**6Ж342. Пиразолины стероидного ряда и их расщепление.** Wiechert Rudolf, Kaspar Emanuel. Über Steroidpyrazoline und ihre Spaltung. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 8, 1710—1715 (нем.).—Присоединение $CH_2N_2$ к α,β-ненасыщ. кетостероидам распространено на систему $\Delta^{1,4,6}$-3-кетостероидов. К р-ру 26,4 *г* ацетата $\Delta^{1,4,6}$-андростатриенол-17β-она-3 в 250 *мл* эфира прибавляют р-р $CH_2N_2$ (из 177 *г* нитрозометилмочевины) в 2,4 *л* эфира и продукт р-ции (20°, 6 дней) хроматографируют на $SiO_2$ 10%-ной влажности (вымывание $CH_2Cl_2$). Получают ацетат 1α, 2α-(Δ′-пиразолино-4′, 3′)-$\Delta^{4,6}$-андростадиенол-17β-она-3 (**I**), выход 11 *г*, т. пл. 161° [разл.; из $CH_2Cl_2$-изопропилового эфира (ИПЭ)], $[\alpha]^{20}D$ — 91° (*c* 1,055; всюду хлф.). Из ацетата $\Delta^{1,4,6}$-прегнатриенол-17β-диона-3, 20 по этой же методике получен ацетат 1α, 2α-(Δ′-пиразолино-4′, 3′) и $\Delta^{4,6}$-прегнадиенол-17α-диона-3, 20 (**II**) выход 45%, т. пл. 222—224° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{26}D$ — 4[illegible] (*c* 0,73). Из 2 *г* 21-ацетата $\Delta^{1,4,6}$-прегнатриендиол-17α, 21-диона-3,20 этим путем получен 21-ацетат (Δ′-пиразолино-4′, 3′)-$\Delta^{4,6}$-прегнадиендиол-17α, 21-диона-3,20 (**III**) (при хроматографировании $CH_2Cl_2$ заменен на $CHCl_3$), выход 650 *мг*, т. пл. 229—230° (разл.)

$[\alpha]^{27}D + 24°$ (*c* (1,0). Расщепление пиразолинов осуществлено тремя различными способами: (1) пиролизом в вакууме; (2) действием $HClO_4$ или $HBF_4$ в ацетоне; (3) действием кислых адсорбентов в $CCl_4$. Способы (1) и (2) дают, в основном, циклопропановые системы, способ (3) увеличивает образование β-метил-α,β-ненасыщ. кетонов. При нагревании в вакууме 200 *мг*

I—III; VIII; IX

I R=OH, X=H;
II R=$CH_3CO$, X=$CH_3COO$;
III R=$CH_3COOCH_2CO$, X=OH

I (>161°, $10^{-3}$ *мм*, 10 мин.) образуется ацетат 1α, 2α-метилен-$\Delta^{4,6}$-андростадиенол-17β-она-3 (**IV**), выход 55%, т. пл. 178—180° (из ИПЭ), $[\alpha]^{20}D + 188°$ (*c* 0,975). Эта же методика в приложении к **II** дает ацетат 1α, 2α-метилен-$\Delta^{4,6}$-прегнадиенол-17α-диона-3,20 (**V**), выход 30%, т. пл. 280—281° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{25}D + 143°$ (*c* 0,955). К **III** эта методика неприменима, как при пиролизе происходит отщепление или перегруппировка боковой цепи. К р-ру 0,3 *мл* 70%-ной $HClO_4$ в 30 *мл* ацетона при 20° прибавляют порциями 1,5 *г* **III**, сразу по окончании выделения $N_2$ реакционную смесь выливают на ледяную воду, выпавший осадок сушат и хроматографируют на $SiO_2$ 10%-ной влажности (вымывание пентаном). Получают 21-ацетат 1α, 2α-метилен-$\Delta^{4,6}$-прегнадиендиол-17α, 21 - диона - 3,20 (**VI**), выход 680 *мг*, т. пл. 206,5—208° (из $CH_3COOC_2H_5$). Таким же способом из 4,5 *г* **II** получают 2,06 *г* **V**; при вымывании $CH_2Cl_2$ и $CHCl_3$ удается выделить также ацетат 1-метил-$\Delta^{1,4,6}$-прегнатриенол-17α-диона-3,20 (**V**), выход 340 *мг*, т. пл. 195,5—196° (из ИПЭ), $[\alpha]^{20}D + 92°$ (*c* 0,705). Из 6,2 *г* **I** и 2,4 *мл* 70%-ной $HClO_4$ в 240 *мл* ацетона после выливания продукта р-ции на воду, экстрагирования $CH_2Cl_2$, сушки экстракта и хроматографирования на 300 *г* $SiO_2$ (вымывание $CH_2Cl_2$) удается выделить **IV** с выходом 58%, дальнейшее вымывание $CH_2Cl_2$ дает ацетат 1-метил-$\Delta^{1,4,6}$-андростатриенол-17β-он-3 (**VII**), выход 9%, т. пл. 220—221° (из ИПЭ), $[\alpha]^{20}D - 94,9°$ (*c* 1,015). Аналогичные результаты получаются при замене $HClO_4$ на $HBF_4$. Применение этого способа к ацетату 16α, 17α-($\Delta^1$-пиразолино-4′, 5′)-$\Delta^5$-прегненол-3β-она-20 (**VIII**) позволяет получить ацетат 16α, 17α-метилен-$\Delta^5$-прегненол-3β-она-20 с выходом 39%, тогда как при пиролизе **VIII** выход не выше 5% (Sandoval A. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2383). В случае 1β, 2-($\Delta^{2'}$-пиразолино-4′, 3′)-андростанол-17β-она-3 (**IX**) расщепление с помощью $HClO_4$ в ацетоне неосуществимо. Р-р 5 *г* **IX** в 750 *мл* $CCl_4$ кипятят 16 час. с 235 *г* кислого $SiO_2$ (получен встряхиванием $SiO_2$ с 1н. HCl с последующим высушиванием при 120°), неочищ. продукт р-ции ацетилируют смесью $(CH_3CO)_2O$ и пиридина и после хроматографирования на $SiO_2$ получают ацетат 1-метил-$\Delta^1$-андростенол-17β-она-3 (**Xa**, **X** кетоспирт), выход 2,2 *г*, т. пл. 138—139° (из ИПЭ), а при хроматографировании маточного р-ра выделяют ацетат 1α, 2α-метиленандростанол-17β-она-3 (**XIa**; **XI** кетоспирт). Соотношение **Xa** и **XIa** такое же, как соотношение **X** и **XI** при пиролизе **IX**. Если 4 *г* **IX** кипятить 3 дня с 200 *г* кислой $Al_2O_3$ (получена обработкой $Al_2O_3$ насыщ. р-ром HCl-газа в $CCl_4$ с дальнейшим высушиванием при 50° / 12 *мм*) в 400 *мл* $CCl_4$, то образуется **X**, выход 1,02 *г*, т. пл. 149,5—152° (из ИПЭ). При размешивании 1 *г* **I** в течение 16 час. с 50 *г* кисл. $Al_2O_3$ в 50 *мл* $CCl_4$ получен **VII**, выход 290 *мг*; обработка 0,5 *г* **VIII** суспензией 25 *г* кисл. $Al_2O_3$ в 50 *мл* $CCl_4$ (кипячение, 16 час.) приводит к ацетату 16-метил-$\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-она-20, выход 0,2 *г*, т. пл. 173—175° (из ацетона). Бромирование 342 *мг* **XIa** в диоксане р-ром $Br_2$ (0,05 *мл*) в $CH_3COOH$ в присутствии следов HBr-к-ты при 20° дает ацетат 4ξ-бром-1α, 2α-метиленандростанол-17β-она - 3, выход 200 *мг*. Последний, не очищая, обрабатывают смесью 124 *мг* LiBr и 105 *мг* $Li_2CO_3$ в 2,5 *мл* диметилформамида (100°, 14 час., $N_2$) и получают ацетат 1α, 2α-метилен-$\Delta^4$-андростенол-17β-она-3 (**XII**), выход 50 *мг*, т. пл. 172—173° (из ИПЭ). Тот же **XII** получен с выходом 50% при восстановлении **IV** с помощью Li в смеси жидкого $NH_3$ и тетрагидрофурана при — 70°. Все полученные соединения охарактеризованы УФ-спектрами (приводятся данные); строение пиразолинового цикла в **I — III** и **IX** установлено по данным ИК-спектра. В ИК-спектрах **IV — VI** сдвиг CO-колебания в высокочастотную область составляет 15 $см^{-1}$, тогда как циклопропановое кольцо в соседстве с несопряженной кетогруппой вызывает аналогичный сдвиг на 50 $см^{-1}$. Идентификация трехчленного цикла в обычном ИК-спектре затруднена, в близкой ИК-области ему приписываются частоты 6098 и 4505 $см^{-1}$.

Э. Серебряков

**6Ж343. Синтез сукциноильных и фталоильных производных дигитоксигенина, гитоксигенина и олеандригенина.** Yamada Atsushi. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, **79**, № 11, 1440—1442 (японск.; рез. англ.).—Синтезированы 3-О-сукциноилдигитоксигенин (I), 16-О-сукциноилгитоксигенин (II), 3-О-сукциноилолеандригенин (III), 3-О-фталоилдигитоксигенин (IV) и 3-О-фталоилолеандригенин (V). Сравнение токсичности I—V с гитоксигенином (VI), дигитоксигенином (VII), олеандригенином (VIII) и 3-О-ацетилдигитоксигенином (на голубях) обнаружило отсутствие увеличения токсичности VI—VIII при сукцинилировании и уменьшение растворимости и токсичности при фталоилировании. Смесь 115 *мг* VII, 224 *мг* $(CH_2CO)_2O$ и 3,5 *мл* пиридина выдерживают при ~20° 3 месяца, обрабатывают ледяной водой + немного $H_2SO_4$, растворяют в 75 *мл* смеси $CHCl_3$-$CH_3OH$ (2 : 1), промывают 1 н. $H_2SO_4$, упаривают, получают I, выход 143 *мг*, т. пл. 224—227° (из водн. сп.), $[\alpha]^{18}D + 8°$ (*c* 1; сп.). Аналогично из 126 *мг* VI (18°, 7 дней) получено 82 *мг* II, т. пл. 198—203° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{18}D + 35°$ (*c* 1; сп.); из 104 *мг* VIII (24°, 3 дня; 100°, 2 часа) получено 113 *мг* III, т. пл. 200,5—202,5° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D - 12°$ (*c* 2; сп.); из 105 *мг* VII и 333 *мг* фталевого ангидрида (20°, 72 часа, 100°, 2 часа) — 162 *мг* IV, т. пл. 245—247° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D + 57°$ (*c* 0,31; ацетон); из 73 *мг* VIII (20°, 97 час., 100°, 3 часа) — 87 *мг* V, т. пл. 153—158° (из ацетона, метанола, эф.), $[\alpha]^{20}D + 13°$ (*c* 0,35; ацетон). Для I—III приведены данные по УФ-спектрам; для IV получена Na-соль, трудно растворимая в воде.

Л. Яновская

**6Ж344. Цимарол-(19-$H^3$).** Segel Karl-Heinz. Cymarol-(19-$^3H$). «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 12, 279 (нем.).—Необходимый для биохим. исследований сердечный гликозид с меченым агликоном получен восстановлением цимарина посредством тритированного $NaBH_4$ в цимарол (I), т. пл. 220—237° (из ацетона-эф.), активность 10 *μкюри/мг*. Подвижный $H^3$ из гидроксильной группы I может быть удален путем многократных перекристаллизаций или хроматографически. Приведены данные биологич. испытаний.

О. Чижов

6Ж345. **Гликозиды и агликоны. Сообщение 218. Исследование карденолидов 8 видов рода *Erysimum* и двух представителей близких родов методом хроматографии на бумаге.** Kowalewski Z. Papierchromatographische Untersuchung der Cardenolide von 8 *Erysimum*-Arten und zwei Vertretern verwandter Gattungen. Glykoside und Aglykone, 218. Mitt. «Helv. chim. acta», 1960, **43**, № 5, 1314—1321 (нем.).—На основании результатов, полученных при хроматографии на бумаге, сравнивается качеств. состав сердечных гликозидов, выделенных из семян *Erysimum odoratum, E. Witmannii, E. hieraciifolium, E. pulchellum, E. cheiranthoides, E. perofskianum, E. repandum, E. diffusum, Acachnema cuspidata* и *Conringia orientalis* как с предварительной ферментацией, так и без ферментации. О. Чижов

6Ж346. **Стероидные алкалоиды. Голафилламин и голамин, алкалоиды *Holarrhena floribunda* (G. Don) Dur. et Schinz.** Janot Maurice-Marie, Cavé André, Goutarel Robert. Alcaloïdes stéroïdes. Holaphyllamine et holamine, alcaloïdes de l'*Holarrhena floribunda* (G. Don) Dur. et Schinz. «C. r. Acad. sci.», 1960, **251**, № 4, 559—561 (франц.).—Установлено строение новых алкалоидов — голафилламина $C_{21}H_{33}NO$ (I) и голамина $C_{21}H_{33}NO$ (II), выделенных вместе с голафиллином (3β-метиламино-$\Delta^5$-прегненон-20) (III) (РЖХим, 1960, № 4, 13559) из листьев *Holarrhena floribunda*. ИК-спектры I (не выделен в кристаллич. виде) и II [т. пл. 135—136° (из этилацетата), [α]*D* +23° (*c* 0,88)] указывают на присутствие $NH_2$- и CO-групп. При метилировании I $CH_2O + HCOOH$ получен диметил-I, т. пл. 121°, [α]*D* +30° (*c* 1,12), идентичный метил-III. Таким образом, I является 3β-амино-$\Delta^5$-прегненоном-20. Гидрирование II над Pd/C в $CH_3COOH$ приводит к фунтумину (РЖХим, 1959, **№ 1, 1416**), т. пл. 128°, [α]*D* +95°. Положение двойной связи определено при дезаминировании II по методу Рушига — получен прогестерон, выход 40%, т. пл. 129—131°, [α]*D* +180°. Восстановление диметил-II, т. пл. 137°, [α]*D* +17,5° (*c* 1,14) по Кижнеру — Вольфу дает дигидродезоксодиметил-II, т. пл. 131°, [α]*D* —50° (*c* 1,18), идентичный 3α-диметиламино-$\Delta^5$-прегнену. Расщепление по Гофману йодметилата диметил-II дает $\Delta^{3,5}$-прегнадиенон-20, т. пл. 144°, [α]*D* —61° (*c* 1,16). Таким образом II является 3α-амино-$\Delta^5$-прегненоном-20. Приведены данные об ИК-спектре II и УФ-спектре прогестерона. [α]*D* определены в $CHCl_3$.
К. Старосельская

6Ж347. **Вератровые алкалоиды. XXXVIII. Строение и конфигурация протоверина.** Kupchan S. Morris, Ayres C. Ian, Neeman Moshe, Hensler Ruprecht H., Masamune Tadashi, Rajagopalan S. Veratrum alkaloids. XXXVIII. The structure and configuration of protoverine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 9, 2242—2251 (англ.).—Установлено строение и конфигурация алкалоида протоверина (I). Изомеризация I в щел. среде приводит к *изо*-I и далее к *псевдо*-I — эпимеру I по $C_{(3)}$. При ацетилировании I действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине получают 3,6,7,15,16-пентаацетил-I (II); ацетилирование I действием $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $HClO_4$ приводит к 3,4,6,7,15,16-гексаацетил-I (III). Последний при метанолизе дает 3,4,6,7,15-пентаацетил-I (*изо*-II), который при окислении $CrO_3$ образует 3,4,6,7,15-пентаацетил-16-дегидро-I (IV). При щел. обработке IV возникает производное частичной ф-лы (V), имеющее систему скрещенного сопряжения. I дает 14,15-ацетонид I (VI), который при ацетилировании образует 3,6,16-триацетил-14,15-ацетонид I (VII). Кислотный гидролиз последнего приводит к 3,6,16-триацетил-I (VIII), который окисляют действием $NaJO_4$ в циклопентеноновый альдегид (IX). При окислении VII $CrO_3$ возникает 14,15-ацетонид 3,6,16-триацетил-7-дегидро-I (дегидро-VII), который при кислотном гидролизе дает 3,6,16-триацетил-7-дегидро-I (X). При восстановлении дегидро-VII $NaBH_4$ образуется 6,16-диацетил-VI. Обработкой *изо*-I ацетоном и HJ получают 6,7,14,15-диацетонид *изо*-I (XI), ацетилированием превращенный в 3,16-диацетил-6,7,14, 15-диацетонид *изо*-I (XII). При тозилировании VI образуется 6-тозил-14,15-ацетонид I (XIII), ацетилирование последнего приводит к 3,16-диацетил-14,15-ацетониду I (XIV), который при кислотном гидролизе и последующем ацетилировании дает 3,7,15,16-тетраацетил-6-тозил-I (XV). При восстановлении дегидро-VII действием Ca в жидком $NH_3$ образуется 3,16-диацетил-14,15-ацетонид 7-дегидрогермина (XVI), это указывает на то, что I является 6-α-оксигермином. Отсюда следует, что конфигурации асимметрич. центров при $C_{(3)}$, $C_{(4)}$, $C_{(5)}$, $C_{(9)}$, $C_{(10)}$, $C_{(12)}$, $C_{(13)}$, $C_{(14)}$, $C_{(15)}$, $C_{(16)}$, $C_{(17)}$, $C_{(20)}$, $C_{(22)}$, $C_{(25)}$ совпадают с конфигурациями при тех же атомах в гермине. α-ориентация OH-группы при $C_{(7)}$ вытекает из легкости ее ацетилирования и затрудненного ацетилирования OH-группы при $C_{(4)}$. Образование XI указывает на *цис*-расположение HO-групп при $C_{(6)}$ и $C_{(7)}$. Пространственные препятствия, которые оказывает α-ориентированная 14,15-изопропилиденовая группировка ацетилированию OH-группы при $C_{(7)}$ (превращение VI→VII), могут быть объяснены только на основании допущения β-расположения H-атома при $C_{(8)}$ и α-ориентации OH-группы при $C_{(7)}$. 160 *мл* 1 н. метанольного NaOH, охлажденного до 0—4°, прибавляют при 0—3° к 20 *г* протовератрина (A и B, см. реф. 6Ж348) в 35 *мл* $CH_3OH$, через 20 час. при 0° добавляют 10%-ную $H_2SO_4$ до pH 7, удаляют $CH_3OH$, остаток разбавляют водой и подщелачивают до pH 8—8,5 10%-ным р-ром $Na_2CO_3$, смесь быстро и непрерывно экстрагируют $CHCl_3$, поддерживая pH 8—8,5 добавлением 10%-ного NaOH через каждые 30 мин., из экстракта выпадает I, выход 9—10 *г*, т. пл. 195—200° (разл.; из $CH_3OH$; здесь и далее все т-ры плавления исправлены), [α]$^{25}$*D* —12° (*c* 1,00). 7,25 *г* хлоргидрата VI [т. пл. 259—260° (разл.)] в 90 *мл* пиридина обрабатывают при —10° 2,2 *мл* $(CH_3)_2CHCOCl$, через 12 час. (20°) нагревают 2 часа при 50°, подщелачивают разб. $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, экстракт упаривают до 50 *мл*, отфильтровывают выпадающий при охлаждении VI (4,9 *г*), фильтрат упаривают и хроматографируют на $Al_2O_3$, выделяют 3,6-диизобутил-14,15-ацетонид I, выход 0,05 *г*, т. пл. 231—233° (разл.; из ацетона-петр. эф.), [α]$^{26}$*D* +24° (*c* 1,2), и 6-изобутирил-14,15-ацетонид I (XVII), выход 0,1 *г*, т. пл. 270—271° (разл.; из ацетона-петр. эф.), [α]$^{21}$*D* —2° (*c* 1,00). При окислении XVII действием $NaJO_4$ происходит разрыв связи $C_{(3)}$ — $C_{(4)}$ с образованием соответствующего альдегидо-γ-лактона. Нагревают (2,5 часа, ~100°) 3 *г*

I, 19 мл пиридина и 68 мл $(CH_3CO)_2O$, охлаждают, добавляют 30 мл $CH_3OH$, упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, добавляют $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют II, выход 1,5 г, т. пл. 257—258° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{27}D$ —53° (*c* 1,60). 5 г I обрабатывают при —10° 50 мл $(CH_3CO)_2O$ и 1,5 мл 60%-ной $HClO_4$, через 1,5 часа добавляют 50 мл $CH_3OH$, упаривают, растворяют в воде, добавляют $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, получают III, выход 1,14 г, т. пл. 281—282° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —72° (*c* 1,10). Аналогично II ацетилированием 1 г *изо*-I [т. пл. 247—248° (разл.)] получают 3,6,7,15,16-пентаацетилизо-I, выход 0,45 г, т. пл. 191° (разл.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{24}D$ —67° (*c* 1,53). 0,3 г XVII в 20 мл 2%-ной HCl оставляют стоять 16 час. при 20°, подщелачивают $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, выделяют 6-изобутирил-I (дигидрат), выход 0,2 г, т. пл. 219—221° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ —37° (*c* 1,00). 5 г хлоргидрата VI ацетилируют действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (3 часа, 85°), получают VII, выход 3,7 г, т. пл. 261—262° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +21° (*c* 1,97). 3,5 г VII в 40 мл $CH_3COOH$ обрабатывают 65 мл 0,66 н. $CrO_3$ в 98,5%-ной $CH_3COOH$, через 2,5 часа (20°) смесь охлаждают, добавляют $NaHSO_3$, $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, получают дегидро-VII, после хроматографирования на $Al_2O_3$ выход 1,85 г, т. пл. 261—262° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —32° (*c* 1,89). 8,5 г VII, 6 мл конц. HCl и 200 мл воды оставляют стоять при 20° 15 час., подщелачивают $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют VIII, выход 4,5 г, т. пл. 236—238° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —4° (*c* 1,00). 0,1 г VIII в 5 мл 5%-ной $CH_3COOH$ обрабатывают 0,08 *M* р-ром $NaJO_4$, через 1,5 часа подщелачивают $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, экстракт сушат, упаривают, остаток растворяют в 10 мл спирта, содержащего 10 капель конц. $NH_4OH$, и через 20 мин. разбавляют водой и экстрагируют $CHCl_3$, получают IX, выход 0,088 г (аморфный). 1 дегидро-VII, 2 мл $CH_3COOH$, 20 мл воды и 4 мл конц. HCl встряхивают 45 мин., через 3 часа (20°) р-р охлаждают, добавляют $NH_4OH$ до pH 8 и экстрагируют $CHCl_3$, хроматографированием на кислом $Al_2O_3$ выделяют X, выход 0,295 г, т. пл. 217° (разл.; из эф.), $[\alpha]^{23}D$ —46° (*c* 1,02). 5 г III растворяют в 200 мл $CH_3OH$ и 20 мл воды, через 20 час. (20°) упаривают, остаток подщелачивают $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, выделяют *изо*-II, выход 0,8 г, т. пл. 259—260° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —65° (*c* 2,01). 2 г *изо*-II в 2,5 мл $CH_3COOH$ и 47,5 мл $CCl_4$ окисляют (17 час., 20°) 50 мл 0,66 н. $CrO_3$ в 98,5%-ной $CH_3COOH$, получают IV, выход 0,25 г, т. пл. 194—195° (разл.; из $CH_3OH$), $[\alpha]^{25}D$ —128° (*c* 1,64). 0,2 г IV в 25 мл $CH_3OH$ кипятят 10 мин. с 0,4 мл 50%-ного NaOH, подкисляют $CH_3COOH$, упаривают, подщелачивают $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, выделяют V, выход 0,045 г. *Изо*-I (5 г) встряхивают 3 часа с 50 мл спирта, 250 мл ацетона и 5 мл HJ, через 12 час. (20°) р-р упаривают до 10 мл, обрабатывают льдом и $NH_4OH$, обесцвечивают $Na_2S_2O_3$ и экстрагируют $CHCl_3$, получают XI (кристаллосольват с 0,5 $CH_3OH$), выход 3,6 г, т. пл. 246—247° (разл.; из $CH_3OH$), $[\alpha]^{22}D$ —20° (*c* 0,99). Ацетилированием (90 мин., ~100°) действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине 1,6 г XI превращают в XII, выход 1,306 г, т. пл. 300—301° (разл.; из бзл.), $[\alpha]^{22}D$ —31° (*c* 1,25). XII не окисляется $CrO_3$ в $CH_3COOH$ (20°, 20 час.). 0,15 г дегидро-VII в 45 мл *трет*-$C_4H_9OH$ и 0,045 г $NaBH_4$ оставляют на 90 мин. при 20°, добавляют 1,5 мл воды и через 10 мин. подкисляют $CH_3COOH$, упаривают, подщелачивают разб. $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют гидрат диацетил-VI, выход 0,075 г, т. пл. 229—230° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +4° (*c* 0,95); маслообразная часть продукта р-ции при ацетилировании дает VII. Диацетил-VI (0,15 г) при ацетилировании действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине также образует VII, выход 0,111 г. 3 г VII в 75 мл $CH_3OH$ оставляют стоять 10 час. при 20°, упаривают, получают 3,6-диацетил-VI, выход 0,64 г, т. пл. 257—259° (разл.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{27}D$ +26° (*c* 1,20). 8 г VI в 40 мл пиридина обрабатывают (при охлаждении) 12 г *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, через 14 час. (20°) р-р охлаждают, подщелачивают $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, получают XIII (полугидрат), выход 4,7 г, т. пл. 230—231° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{26}D$ +10° (*c* 0,80). 2,5 г XIII ацетилируют (90 мин., ~100°) $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, получают аморфный XIV, выход 2,7 г, т. разл. > 220°. 10 г XIII растворяют в 6 мл конц. HCl и 200 мл воды, через 24 часа (20°) подщелачивают $NH_4OH$, извлекают $CHCl_3$, экстракт упаривают, остаток ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, выделяют XV, выход 5 г, двойная т. пл. 175—180° и 225—230° (разл.; из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{26}D$ —57° (*c* 0,94). 2,5 г XIV окислением $CrO_3$ в $CH_3COOH$ превращают в дегидро-XIV (гидрат), выход 0,618 г, т. пл. 215—216° (разл.; из хлф.-эф.), $[\alpha]^{26}D$ —69° (*c* 0,86). К 50 мл сухого жидкого $NH_3$ добавляют при —70° 0,5 г Ca и затем быстро 0,1 г дегидро-VII в 2 мл тетрагидрофурана (время прибавления < 5 сек.), через 2 мин. при —70° прибавляют 3 мл $C_6H_5Br$, 3 г $NH_4Cl$, 2 мл тетрагидрофурана и 2 мл воды, $NH_3$ удаляют, к остатку прибавляют ледяную воду и $CHCl_3$, экстракт упаривают, остаток растворяют в эфире и экстрагируют 0,5 н. HCl, кислый р-р подщелачивают холодным $NH_4OH$ и извлекают $CHCl_3$, экстракт упаривают, остаток (0,06 г) содержит 20—25% XVI. Из 0,13 г смеси хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют 0,005 г XVI, т. пл. 268—270° (разл.; из ацетона-петр. эф.). Приведены данные по УФ-спектрам V, IX, ИК-спектру IX, дисперсии оптич. вращения дегидро-VII, XVI, а также результаты окисления действием $HJO_4$ I *изо*-I, 6-изобутирил-I, VI, 6,16-диацетил-VI, VIII, X, XI, XIII, XVII, и данные по титрованию $CrO_3$ II, VII, XII. Все $[\alpha]D$ определены в пиридине. Сообщение XXXVII см. РЖХим, 1960, № 18, 73571. Е. Цветков

6Ж348. **Вератровые алкалоиды. XXXIX. Строение протовератрина А и протовератрина В.** Kupchan S. Morris, Ayres C. Ian. Veratrum alkaloids. XXXIX. The structures of protoveratrine A and protoveratrine B. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2252—2258 (англ.).—Установлено строение протовератрина А (**Ia**) и протовератрина В (**Iб**), которые являются соответственно 3-*d*-2'-окси-2'-метилбутирил-6,7-диацетил-15-*l*-2'-метилбутирилпротоверином и 3-*d*-*трео*-2',3'-диокси-2'-метилбутирил-6,7-диацетил-15-*l*-2'-метилбутирилпротоверином. 4 г Ia [т. пл. 273—275° (разл.); т-ры плавления всюду исправлены] в 95 мл $CCl_4$ и 5 мл $CH_3COOH$ окисляют (19 час., 20°) 50 мл 0,66 н. $CrO_3$ в 98,5%-ной $CH_3COOH$, получают 16-дегидро-Ia, протовератрон А (II), выход 1,2 г, т. пл. 221—223° (разл.; из водн. сп.), $[\alpha]^{25}D$ —97° (*c* 1,18; здесь и далее в пиридине). 0,2 г II в 25 мл $CH_3OH$ подкисляют $CH_3COOH$, упаривают, остаток растворяют в воде, подщелачивают разб. $NH_4OH$ до pH 8,5 и экстрагируют $CHCl_3$, получают аморфное в-во частичной структуры (III), идентичное по спектрам продукту щел. гидролиза 3,4,6,7,15-пентаацетил-16-дегидропротоверина (см. ф-лу V, сообщение XXXVIII, реф. 6Ж347). 1 г Ia в 5 мл пиридина ацетилируют действием 5 мл $(CH_3CO)_2O$ (90 мин., ~100°), получают 16-ацетил-Ia, выход 0,54 г, т. пл. 249—250° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ —52° (*c* 1,07). Ацилирование 2 г Ia в пиридине действием $[(CH_3)_2CHCO]_2O$ (3 часа при ~100°, затем 12 час. при 20°, хроматографирование на $Al_2O_3$) приводит к 16-изобутирил-Ia (IV), выход 0,47 г, т. пл. 245—246° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{21}D$ —41° (*c* 1,36). При метанолизе 4 г IV в 100 мл $CH_3OH$ (20 час., 20°, хроматографирование на $Al_2O_3$) получают наряду с IV (1,94 г) Ia, выход 0,4 г, и дезацетил-IV (идентифицирован по хроматограмме на бумаге). 3 г Ia при метанолизе (26 час. кипячения в 250 мл $CH_3OH$, хроматографирование на $Al_2O_3$) дают моногидрат

3-*d*-2′-окси-2′-метилбутирил-15-*l*-2-метилбутирилпротоверина (V), выход 0,75 *г*, т. пл. 203—205° (разл.; из эф.), $[\alpha]^{23}D$ —19° (*c* 1,07), и 15-*l*-2′-метилбутирилпротоверин (VI), выход 0,17 *г*, т. пл. 218—220° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ —18° (*c* 0,97). 0,3 *г* **VI** ацетилируют (90 мин., т-ра около 100°) действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, получают 3,6,7,16-тетраацетил-**VI**, выход 0,25 *г*, т. пл. 261—262° (разл.; из ацетона-петр. эф.). 2 *г* 3,6,16-триацетилпротоверина в 10 *мл* пиридина обрабатывают при 0° 0,5 *мл* хлористого *l*-2-метилбутирирабатывают при 0° 0,5 *мл* хлористого *l*-2-метилбутирила, через 20 час. (20°) смесь выливают в воду, подщелачивают разб. $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют 3,6,16-триацетил-VI, выход 0,8 *г*, т. пл. 234—235° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ —4° (*c* 0,98). Последний при ацетилировании дает 3,6,7,16-тетраацетил-**VI**, $[\alpha]^{23}D$ —46° (*c* 1,10). **V** (0,13 *г*) при ацетилировании действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (90 мин., ~100°) образует 16-ацетил-**Ia**, выход 0,043 *г*. Суспензию 2 *г* **Ia** в 20 *мл* $[(CH_3)_2CHCO]_2O$ обрабатывают при 0° 0,5 *мл* 60%-ной $HClO_4$, через 14 час. выдержки при 20° прибавляют 100 *мл* $CH_3OH$, смесь упаривают, остаток растворяют в воде, подщелачивают разб. $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, получают 4,16-диизобутирил-**Ia** (**VII**), выход 0,36 *г*, т. пл. 140—143°, т. разл. 210—215° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{26}D$ —39° (*c* 1,10). Метанолиз 3,3 *г* **VII** в 30 *мл* $CH_3OH$ (50 дней, 20°, хроматографирование на $Al_2O_3$) приводит к 4-изобутирил-**V**, выход 0,97 *г*, т. пл. 140—150°, т. разл. 220—230° (из эф.), $[\alpha]^{25}D$ —8° (*c* 1,20). К 2 *г* **Iб** [т. пл. 267—269° (разл.)] в 20 *мл* пиридина прибавляют порциями 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ при 0°, через 12 час. (20°) р-р подщелачивают охлажд. $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, получают монотозилат **I** (**VIII**), выход 1,7 *г*, т. пл. 214—217° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ —22° (*c* 1,13). Действием $CrO_3$ в $CH_3COOH$ (75 мин., 20°) окисляют OH-группу при $C_{(16)}$ в **VIII** до кетогруппы, при этом получают 16-дегидро-**VIII** (**IX**), выход 0,3 *г* (из 0,4 *г* **VIII**), т. пл. 194—197° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{22}D$ —66° (*c* 1,13). **IX** при обработке 40%-ным NaOH в $CH_3OH$ (12 мин. кипячения) образует **III**, вы-

Ia, Iб, VIII

III

XI

R′ везде $COCH_3$, Ia $R = C_2H_5(CH_3)C(OH)CO$, Iб $R = CH_3CH(OH)C(CH_3)(OH)CO$, VIII $R = CH_3CH(OSO_2C_6H_4CH_3\text{-}n)C(CH_3)(OH)CO$

ход 0,013 *г* (из 0,050 *г* **IX**). Метанолиз 2 *г* **Iб** (24 часа кипячения, хроматографирование на $Al_2O_3$) приводит к **VI**, выход 0,388 *г*. Р-р 0,7 *г* **Iб** в 15 *мл* 5%-ной $CH_3COOH$ обрабатывают 38 *мл* 0,08 *мл* р-ра $NaJO_4$, через 5 час. (20°) р-р охлаждают, подщелачивают разб. $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют 6,7-диацетил-**VI** (**X**), выход 0,3 *г*, т. пл. 232—233° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{26}D$ —46° (*c* 0,95). **X** при ацетилировании действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине дает 3,6,7,16-тетраацетил-**VI**, выход 0,045 *г* (из 0,085 *г* **X**). При окислении **X** (1,45 *г*) $NaJO_4$ в разб. $CH_3COOH$ (150 мин., 20°) происходит расщепление связи $C_{(3)} - C_{(4)}$ и образование *сека*-производного (**XI**), выход 0,8 *г*, т. пл. 241—242° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{26}D$ +17° (*c* 1,12). Приведены данные по УФ-спектру **III** и ИК-спектру **XI**, а также данные по окислению перйодатом **Ia**, **Iб**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII**, **X**, 3,6,16-триацетил-**VI**, 4-изобутирил-**V** и титрованию $CrO_3$ **Ia**, **Iб**, **IV**, 3,6,16-триацетил-**VI**, **VIII**. Е. Цветков

**6Ж349. Вератровые алкалоиды. XLII. Строение дезацетилпротовератрина А и дезацетилпротовератрина В.** Kupchan S. Morris, Ayres C. Ian, Hensler Ruprecht H. Veratrum alkaloids. XLII. The structures of desacetylprotoveratrine A and desacetylprotoveratrine B. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 10, 2616—2620 (англ.).—Установлено строение дезацетилпротовератрина А (Ia) (см. ф-лу **Ia** в реф. 6Ж348, где R′ = H) и дезацетилпротовератрина В (Iб) (см. ф-лу Iб в реф. 6Ж348, где R′ = H), как 3-*d*-2′-окси-2′-метилбутирил-6-ацетил-15-*l*-2′-метилбутирилпротоверина и 3-*d*-*трео*-2′,3′-диокси-2′-метилбутирил-6-ацетил-15-*l*-2′-метилбутирилпротоверина соответственно. 1 *г* протовератрина А (IIa) в 50 *мл* 10%-ной HCl оставляют на 24 часа при 20°, охлажд. р-р подщелачивают разб. $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют наряду с **IIa** (0,3 *г*) **Ia**, выход 0,2 *г*, т. пл. 200—201° (разл.; из ацетона-петр. эф.; здесь и далее все т-ры плавления исправлены), $[\alpha]^{22}D$ —11° (*c* 1,05; всюду в пиридине). 1 *г* протовератрина В (IIб) при аналогичном гидролизе дает **Iб**, выход 0,213 *г*, т. пл. 201—202° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ —8° (*c* 1,00), и 0,54 *г* **IIб**. 1,1 *г* 16-изобутирил-**IIa** (III) (см. реф. 6Ж348) гидролизуют аналогично (110 *мл* 10%-ной HCl, 48 час., 20°), получают 7-дезацетил-16-изобутирил-**IIa** (**IV**), выход 0,19 *г*, т. пл. 235—236° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —15° (*c* 1,00), и 0,115 *г* **III**. 0,1 *г* **IV** при окислении (1 час, 20°) $CrO_3$ в $CH_3COOH$ образуют 7-дегидродезацетил-16-изобутирил-**IIa** (7-дегидро-**IV**) (гидрат), выход 0,07 *г*, т. пл. 239—241° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{21}D$ —47° (*c* 1,00). 3 *г* 3,6,16-триацетилпротоверина (см. реф. 6Ж348) ацетилируют действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (12 час., 20°). хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют 3,6,7,15,16-пентаацетилпротоверин, выход 0,3 *г*, и 3,6,15,16-тетраацетилпротоверин (**V**), полугидрат, выход 1 *г*, т. пл. 235—236° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ —1° (*c* 1,05). 1,35 *г* **V** при окислении действием $CrO_3$ в пиридине (2 часа, 20°) дают 7-дегидро-**V**, выход 1,1 *г*, т. пл. 228—229° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ —39° (*c* 1,18). 18 *г* 3,6,16-триацетил-14,15-ацетонида протоверина (**VI**) (см. предыдущую ссылку) в 600 *мл* 2%-ной HCl оставляют на 20 час. при 20°, охлажд. р-р подщелачивают разб. $NH_4OH$, экстрагируют $CHCl_3$, упаривают, получают 6,16-диацетилпротоверин (**VII**), выход 2 *г*, т. пл. 246—248° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —11° (*c* 1,03). Из маточного р-ра аналогичным гидролизом (42 часа, 20°) получают еще 1,45 *г* **VII**. 4,8 *г* 6,16-диацетил-14,15-ацетонида протоверина (**VIII**) при гидролизе в аналогичных условиях также дают **VII**, выход 4 *г*. Кипятят 1 час 11,5 *г* **VI**, 2,5 *г* $NaBH_4$ в 1 *л* *трет*-$C_4H_9OH$, охлаждают, добавляют 50 *мл* воды, через 15 мин. подкисляют 75 *мл* $CH_3COOH$ и упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, подщелачивают разб. $NH_4OH$ и извлекают $CHCl_3$, хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют **VIII**, выход 4,8 *г*, т. пл. 236—238° (разл.; из ацетона-петр. эф.). 1 *г* **VII** в 6 *мл* пиридина обрабатывают при 0° 0,3 *мл* хлористого *l*-2-метилбутирила, через 16 час. вы-

держки при 20° охлажд. р-р подщелачивают разб. $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют 6,16-диацетил-15-*l*-2′-метилбутирилпротоверин (IX), гидрат, выход 0,5 *г*, т. пл. 217—219° (разл.; из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ —26° (*c* 0,95). При ацетилировании IX дает 3,6,7,16-тетраацетил-15-*l*-2′-метилбутирилпротоверин. При окислении действием $NaJO_4$ IX образует аморфное в-во (X), имеющее ИК-спектр, характерный для альдегидо-γ-лактона, возникающего при перйодатном расщеплении кольца *A* (см. предыдущую ссылку). 0,54 *г* IX при метанолизе (15 *мл* $CH_3OH$, 11 час., 20°) дают 6-ацетил-15-*l*-2′-метилбутирилпротоверин (XI) (кристаллосольват с 1 молекулой $CHCl_3$), выход 0,15 *г*, т. пл. 248—249° (разл.; из хлф.-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ —23° (*c* 1,01). XI при окислении действием $NaJO_4$ образует аморфный продукт, который обладает ИК-спектром, характерным для альдегидо-γ-лактонной системы X. 0,25 *г* Iб в 6 *мл* 5%-ной $CH_3COOH$ обрабатывают р-ром 0,25 *г* $HJO_4$ в 3 *мл* воды и 18 *мл* *трет*-$C_4H_9OH$, через 1 час при 20° быстро прибавляют 25 *мл* 0,1 н. $Na_3ASO_3$ и р-р экстрагируют $CHCl_3$, хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют XI, выход 0,062 *г*. Iа (0,13 *г*) и 0,045 *г* $NaBH_4$ в 10 *мл* пиридина и 10 *мл* *трет*-$C_4H_9OH$ оставляют стоять 30 мин. при 20°, избыток $NaBH_4$ разлагают 5 *мл* $CH_3COOH$, р-р подщелачивают разб. $NH_4OH$ и экстрагируют $CHCl_3$, хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют **XI**, выход 0,006 *г*. Приведены кривые дисперсии оптич. вращения 7-дегидро-IV, 7-дегидро-V, данные по окислению перйодатом V, VII, IX, 15-*l*-2′-метилбутирилпротоверина и титрованию $CrO_3$ V, а также ИК-спектр X. Сообщение XLI см. РЖХим, 1960, № 18, 73572. Е. Цветков

**6Ж350. Вератровые алкалоиды. XLIII. Строение цевадина.** Kupchan S. Morris, Afonso Adriano. Veratrum alkaloids. XLIII. The structure of cevadine. «J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.», 1960, 49, № 4, 242—244 (англ.).—Цевадин (I), основной алкалоид *Schoenocaulon officinale* A. Gray., является 3-ангелоилверацевином. Ацилирование верацевина (II) хлористым 3-бромангелоилом (III) приводит к 3-(3′-бромангелоил)-II (IV), который при гидрогенолизе дает I. 1,02 *г* II [т. пл. 220—225° (разл.), [т-ры плавления здесь

I R= *транс*-$CH_3CH{=}C(CH_2)CO$, II R=H,
VI R=$CH_3CO$, VII R=H

и далее исправлены] в 5 *мл* пиридина ацилируют действием 0,6 *г* III (16 час., 20°), смесь охлаждают, прибавляют 10%-ный р-р $Na_2CO_3$ до pH 8, извлекают $CHCl_3$, экстракт упаривают, пиридин удаляют многократным добавлением и последующей отгонкой $C_6H_6$, остаток растирают с 25 *мл* эфира, получают 0,36 *г* II, из фильтрата хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют аморфный IV, выход 0,26 *г*, $[\alpha]^{21}D$ —4° (*c* 1,36; сп.). 0,14 *г* IV в 14 *мл* спирта гидрируют до поглощения 1 моля $H_2$ над 0,07 *г* 10%-ного Pd/C в присутствии 0,07 *г* $CH_3COONa$, р-р упаривают, остаток суспендируют в 2 *мл* ледяной воды, подщелачивают 10%-ным р-ром $Na_2CO_3$ и экстрагируют $CHCl_3$, получают I, выход 0,085 *г*, т. пл. 208—209° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{23}D$ +13° (*c* 0,92; сп.). I при окислении действием $HJO_4$ образует аморфное в-во (V), в ИК-спектре которого отсутствует полоса поглощения, характерная для γ-лактона. Приведены данные по титрованию при помощи $CrO_3$ 4-ацетил-*D*-ортоацетата I («моноацетилангидро-I») (VI), т. пл. 280—281° (разл.), $[\alpha]^{23}D$ 72° (*c* 0,95; хлф.), и *D*-ортоацетата I («ангидро-I») (VII), т. пл. 214—215° (разл.), $[\alpha]^{23}D$ +97° (*c* 0,98; сп.), а также данные по ИК-спектру V. Е. Цветков

**6Ж351. Химия спироаминокетальной боковой цепи соласодина и томатидина. I. Улучшенный синтез $\Delta^{5,16}$-3β-ацетокси-прегнадиенона-20 и $\Delta^{16}$-3β-ацетокси-5α-прегненона-20 из соласодина и томатидина. II. Химия 3β,16β-диацетокси-20-(2′-$\Delta^{2'}$-N-ацетил-5′-метилтетрагидропиридил)-прегнена-5. III. Реакция O,N-диацетилсоласодина в кислой среде.** The chemistry of the spiroaminoketal side chain of solasodine and tomatidine. I. Sato Yoshio, Ikekawa Nobuo, Mosettig Erich. Improved preparation of 3β-acetoxy-5,16-pregnadien-20-one and 3β-acetoxy-5α-pregn-16-en-20-one from solasodine and tomatidine. II. Sato Yoshio, Ikekawa Nobuo. Chemistry of 3β,16β-diacetoxy-20-(2′-$\Delta^{2'}$-N-acetyl-5′-methyltetrahydropyridyl)-5-pregnene. III. The reaction of O,N-diacetylsolasodine in acidic media. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 783—786, 786—789, 789—791 (англ.).— *I*. Стероидные алкалоиды соласодин (I) и томатидин (II) превращены с общими выходами 65 и 68% соответственно в $\Delta^{15,16}$-3β-ацетоксипрегнадиенон-20 (III) и $\Delta^{16}$-3β-ацетокси-5α-прегненон-20 (IV). O,N-диацетил-I и O,N-диацетил-II при нагревании с лед. $CH_3COOH$ образуют $\Delta^{5,20(22)}$-3β-ацетокси-26-ацетиламинофуростадиен (V) и $\Delta^{20(22)}$-3β-ацетокси-26-ацетиламино-5α,25L-фуростен (VI). Последние при окислении $CrO_3$ в водн. $CH_3COOH$ и последующем гидролизе боковой ацилоксигруппы дают III и IV. 0,824 *г* I в 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 3 часа, смесь упаривают в вакууме, хроматографированием остатка на $Al_2O_3$ выделяют аморфное в-во (VII), выход 51%, т. пл. 98—102°, $[\alpha]^{20}D$ —3° (хлф.), V, выход 40%, т. пл. 135—138° (из ацетона-гексана), и небольшое кол-во в-ва (VIII), т. пл. 175—178° из (ацетона-гексана). II в аналогичных условиях дает N-ацетил-VI, выход 40%, аморфное в-во (IX), выход 23%, т. пл. 97—102°, $[\alpha]^{20}D$ +92,5° (хлф.), и VI, выход 32%, т. пл. 128—132° (из ацетона-гексана). 0,52 *г* I, 5 *мл* пиридина и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час, выливают на лед, прибавляют $NH_4OH$ и NaCl, через 1 час осадок хроматографируют, получают O,N-диацетил-I, выход 65%, т. пл. 164—166°, и VII, выход 20%. При уменьшении кол-ва $(CH_3CO)_2O$ до 0,46 *мл* выход O,N-диацетил-I увеличивается до 92—95%. II (0,505 *г*) при ацетилировании [8 *мл* пиридина, 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 12 час., 20°] образует O,N-диацетил-II, выход 96%, т. пл. 190—192° (из петр. эф.-эф.). Дигидро-I при ацетилировании дает O,N-диацетилдигидро-I, выход 92%, т. пл. 180—183°. 0,5 *г* O,N-диацетил-I прибавляют 15 мин. к 10 *мл* кипящей $CH_3COOH$, р-ритель удаляют в вакууме, получают V, выход 95—98%, $[\alpha]^{20}D$ —23° (хлф.). При р-ции с $C_2H_5COOH$ получен аналогичный результат. Взаимодействие (23°, 10 мин.) в присутствии 60%-ной $HClO_4$ (или 36%-ной HCl) и $CH_3COOH$ приводит к V, выход 73%, и оксипроизводному с т. пл. 144—152°, выход 23%; O,N-диацетил-II дает (кипящая $CH_3COOH$, 15 мин.) VI, выход 96%, т. пл. 128—132° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}D$ +1,5° (хлф.). Аналогично O,N-диацетилдигидро-I образует ацетат $\Delta^{20(22)}$-26-ацетиламино-5α,25D-фуростенола-3β (X), выход 93%, т. пл. 78—80°, $[\alpha]^{20}D$ +22° (хлф.). 0,11 *г* $CrO_3$ в 8 *мл* 80%-ной $CH_3COOH$ прибавляют 15 мин. к 0,28 *г* V в 10 *мл* $CH_3COOH$ при 15°, через 1 час при 20° добавляют воду и небольшое кол-во $Na_2SO_3$, смесь насыщают NaCl и экстрагируют эфиром, экстракт сушат, упаривают, остаток кипятят 2 часа с 25 *мл* $CH_3COOH$, удаляют $CH_3COOH$, добавляют воду, нейтрализуют $NaHCO_3$ и экстрагируют эфиром, получают III, выход 76%, т. пл. 173—175,5° (из водн. $CH_3OH$),

$[\alpha]^{20}D$ —35° (хлф.). **VI** и **X** в аналогичных условиях дают **IV**, выходы 79 и 75% соответственно, т. пл. 165—167° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ +42° (хлф.). 0,1 *г* **VII** в 20 *мл* 10%-ного метанольного KOH кипятят 12 час., упаривают и разбавляют водой, выпадает **I**, выход 80%, т. пл. 199—202° (из водн. $CH_3OH$). Приведены данные по УФ-спектрам **III—V**, **VII**, **IX** и данные по ИК-спектрам **V—VII**, **IX**, **X**.

*II.* Для установления строения изучены некоторые превращения продуктов р-ции **I** с $(CH_3CO)_2O$: **VII** [аморфная смесь изомеров с $\Delta^{22(23)}$ (**VIIa**), $\Delta^{20(22)}$ (**VIIб**)] и N-ацетил-**V** (последний при хроматографировании на $Al_2O_3$ быстро деацетилируется и превращается в **V**). 0,15 *г* псевдосоласодина В (Sato Y. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5009) в 5 *мл* пиридина и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ оставляют стоять на 20 час. при 20°, выливают в ледяную воду и экстрагируют эфиром, хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют **VIIa**, выход 0,127 *г*, т. пл. 166—169° (из эф.-гексана), $[\alpha]^{20}D$ +97° (хлф.). При внесении затравки **VIIa** в р-р **VII** (0,13 *г*) в эфире-гексане выпадает **VIIa**, выход 0,022 *г*. При кипячении (30 мин.) **VII** с 2%-ным метанольным KOH происходит гидролиз $CH_3COO$-группы при $C_{(3)}$. Хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют спирт, соответствующий изомеру **VIIa** (**XI**), т. пл. 192—196° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}D$ +107° (хлф.). **VIIa** в аналогичных условиях также образует **XI**. **VIIa** и **VII** при гидролизе в жестких условиях (10%-ный метанольный KOH, 12 час.) образует **I**. 0,285 *г* **VII**, 8 *мл* $CH_3COOH$ и 1,5 *мл* 4 н. HCl оставляют стоять при 20° 45 мин., добавляют избыток воды, частично нейтрализуют $NaHCO_3$, выпадает $\Delta^5$-3β.16β-диацетокси-26-ацетиламинохолестенон-22, идентичный **VIII**, выход 0,22 *г*, т. пл. 175—178° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}D$ +9° (хлф.). **VIIa** в аналогичных условиях также дает **VIII**. Гидролиз **VIII** 2%-ным метанольным KOH (1,5 часа кипячения) приводит к $\Delta^5$-26-ацетиламинофуростендиолу-3β,22 (**XII**), т. пл. 119—122° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}D$ —55° (хлф.), который при ацетилировании действием $(CH_3CO)_2O$ и пиридина (20°, 15 час.) и хроматографировании на $Al_2O_3$ образует $\Delta^5$-3β-ацетокси-26-ацетиламинофуростенол-22 (**XIII**), т. пл. 152—155°. При дегидратации (кипячение с $CH_3COOH$ 30 мин.) **XII** дает $\Delta^{5,20(22)}$-26-ацетиламинофуростадиенол-3β (**XIV**), т. пл. 185—190° (из ацетона-гексана). **V** при гидролизе (1 час кипячения) 2%-ным метанольным KOH также образует **XIV**, $[\alpha]^{20}D$ —27,3° (хлф.). **V** ацетилированием действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (3 часа кипячения) превращают в N-ацетил-**V**, т. пл. 89—90° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ —23° (хлф.). 0,3 *г* $CrO_3$ в 15 *мл* 80%-ной $CH_3COOH$ прибавляют постепенно к 0,35 *г* **VII** в 15 *мл* $CH_3COOH$, через 2 часа добавляют воду и небольшое кол-во $Na_2SO_3$, экстрагируют смесь эфиром, экстракт упаривают и кипятят 2 часа с 3%-ным спирт. KOH, спирт удаляют, добавляют воду, экстрагируют эфиром, полученное в-во ацетилируют и после хроматографирования на $Al_2O_3$ получают 0,017 *г* неочищ. **III**, водн. слой после экстракции подкисляют HCl (к-той) и экстрагируют эфиром, из экстракта после ацетилирования и хроматографирования на кислом $Al_2O_3$ получают лактон (**XV**), выход 0,03 *г*, т. пл. 212—215° (из ацетона-гексана). **VII** в $CH_3COOH$ гидрируют над $PtO_2$ до поглощения 2 молей $H_2$ (30 мин.), получают неочищ. тетрагидро-**VII**, $[\alpha]^{20}D$ +24° (хлф.), который гидролизуют далее 10%-ным метанольным KOH (3 часа) до тетрагидро-**I**, т. пл. 288—292° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ —8,7° (хлф.). **VII** (или **VIIa**) кипячением с $CH_3COOH$ (3 часа) превращают в псевдосоласодин В, выход 0,175 *г* (из 0,225 *г* **VII**), т. пл. 184—191° (из $CH_3OH$). Последний образуется также при обработке **VII** HCl-газом в $C_6H_6$-эфире (12 час., 5°). Приведены данные по УФ-спектрам N-ацетил-**V**, **VII**, **VIIa**, **VIII** и ИК-спектрам N-ацетил-**V**, **VII**, **VIII**, **XI—XIII**.

**I** $\Delta^5$, D-$C_{(25)}$; **II** α-H при $C_{(5)}$, L-$C_{(25)}$; **III** $\Delta^5$; **IV** α-H при $C_{(5)}$; **V** $\Delta^5$, D-$C_{(25)}$; **VI** α-H при $C_{(5)}$, L-$C_{(25)}$; **VII** $\Delta^5$, D-$C_{(25)}$; **IX** α-H при $C_{(5)}$; L-$C_{(25)}$; **XII** R=H; **XIII** R=$COCH_3$

*III.* При изомеризации O,N-диацетил-**I** в неполярной безводн. среде в присутствии HCl-газа образуется **V**. O,N-диацетил-**I** в присутствии HCl к-ты в диоксане наряду с **V** дает **XIII**. Обсуждается ряд вопросов химии 22-полукеталей и алкоксикеталей. 0,105 *г* O,N-диацетил-**I**, 0,5 *мл* 2 н. HCl и 6 *мл* диоксана оставляют стоять при 20° 30 мин., добавляют воду и $NH_4OH$, из осадка хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют **V**, выход 63%, и **XIII**, выход 26%, $[\alpha]^{20}D$ —52° (хлф.). В $CH_3COOH$ в присутствии HCl или 60%-ной $HClO_4$ образуются те же продукты. К 0,3 *г* O,N-диацетил-**I** в 10 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 0,2 *мл* 6 н. HCl, через 15 мин. добавляют воду и 0,5 *мл* $NH_4OH$, выделяют O-метил-**XIII**, выход 85%, т. пл. 141—144° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ —82° (хлф.), и смесь **XIII** и 3-оксипроизводного. В аналогичных условиях в спирте получают O-этил-**XIII**, выход 64%, т. пл. 166—171° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}D$ —75° (хлф.), и **XIII**, выход 15%. O-этил-**XIII** при взаимодействии (3 часа, 20°) с $CH_3OH$ в присутствии $CH_3COOH$ образует O-метил-**XIII**. Аналогично O-метил-**XIII** в спирте дает (5 час., 20°) O-этил-**XIII**. O-метил-**XIII** и O-этил-**XIII** при взаимодействии с водн. $CH_3COOH$ образуют (2 часа, 20°) **XIII**. Последний действием соответствующего спирта в присутствии $CH_3COOH$ переводят (10 мин., 20°) в O-метил- или O-этил-**XIII**. При кипячении (30 мин.) в лед. $CH_3COOH$ O-метил- и O-этил-**XIII**, а также **XIII** образуют **V**. К 0,25 *г* O-метил-**XIII** в 12 *мл* $CH_3COOH$ прибавляют постепенно 0,25 *г* $CrO_3$ в 3 *мл* 90%-ной $CH_3COOH$, через 1 час 40 мин. р-р выливают в ледяную воду и экстрагируют эфиром, экстракт промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, водой, сушат и упаривают, остаток кипятят 40 мин. с 10 *мл* 2%-ного метанольного KOH, упаривают, добавляют воду и экстрагируют эфиром, полученное нейтр. в-во ацетилируют действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, хроматографированием на $Al_2O_3$ выделяют 8 *мг* неочищ. **III**, водн. слой после экстракции подкисляют HCl (к-той) и извлекают $CH_2Cl_2$, экстракт упаривают, ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, хроматографированием на кислой $Al_2O_3$ выделяют **XV**, выход 9%, $[\alpha]^{20}D$ —90° (хлф.). O-этил-**XIII** при окислении также дает **XV**. Последний при гидрировании в лед. $CH_3COOH$ над 10%-ным Pd/C образует дигидро-**XV** (ацетат тигогенинового лактона), т. пл. 210—213° (из ацетона-гек-

сана). О-этил-XIII при гидрировании над $PtO_2$ в лед. $CH_3COOH$ (20 мин.) дает O,N-диацетилтетрагидро-I, т. пл. 139—141°, $[\alpha]^{20}D$ —3° (хлф.). 0,11 *г* O,N-диацетил-I прибавляют к 5 *мл* $CH_2Cl_2$, содержащего HCl-газ, через 20 мин. при 20° р-р промывают 5%-ным $NaHCO_3$, водой и сушат, получают 0,099 *г* **V**. Аналогичная р-ция протекает и в пиридине в присутствии 0,8% HCl (1,5 часа кипячения), выход **V** 95%. Приведены данные по ИК-спектрам XIII и XV. Е. Цветков

**6Ж352. Стереохимические исследования циклических оснований. Часть VI. Продукты восстановления 3,4-циклопентенопиридина и их гофмановское расщепление; циклизация полученных метинов и сходных стероидных оснований в горячей уксусной кислоте.** McKenna J. Jewers K. Stereochemical investigations of cyclic bases. Part VI. Reduction products of 3,4-cyclopentenopyridine and their Hofmann degradation: cyclisation of the derives methines and related steroidal bases in hot acetic acid. «J. Chem. Soc.», 1960, Apr., 1575—1579 (англ.).—При гофмановском расщеплении *цис*-3,4-циклопентанопиперидина (**I**) — продукта каталитич. гидрирования 3,4-циклопентенопиридина (**II**) (ср. РЖХим, 1959, № 9, 31369) — получен *цис*-1-диметиламинометил-2-винилциклопентан (**III**), который в горячей $CH_3COOH$ циклизуется в соль 1,2ξ-диметил-*цис*-3,4-циклопентанопирролидина (**IV**). Превращение **III** в **IV** протекает значительно медленнее, чем аналогичные циклизации конессинметина (**V**) и дигидроконессинметина (**VI**), это, возможно, объясняется затруднением свободного вращения аксиальной диметиламинометильной боковой цепи в **V** и **VI** аксиальными Н-атомами у $C_{(8)}$ и $C_{(11)}$. Циклизация **V** и **VI** приводит к продуктам, имеющим менее устойчивую конфигурацию при возникающем асимметрич. центре. Na в спирте восстанавливает **II** до смеси ненасыщ. в-в, главным компонентом которой является, по-видимому, 3,4-циклопентано-1,2,3,6-тетрагидропиридин, и небольшого кол-ва **I**. Метилированием **I** $CH_2O$ и HCOOH получен N-метил-*цис*-3,4-циклопентанопиперидин (**VII**), т. кип. 200° (т-ра бани)/760 *мм*; пикрат, т. пл. 211—212°, пикролонат, т. пл. 178—180° (из сп.), йодметилат, т. пл. 248—250° (из воды). Гофмановское расщепление йодметилата **VII** (пиролиз соответствующей гидроокиси при 140—200°) приводит к дистилляту, содержащему в основном **III**, пикрат, т. пл. 121—122° (из сп.), а также **VII**. 0,25 *г* полученного дистиллята кипятят 4 часа с 2 *мл* $CH_3COOH$, р-р сильно подщелачивают водн. КОН, извлекают эфиром непрореагировавший **III** и **VII**, водн. слой обрабатывают избытком KJ и $CHCl_3$ экстрагируют йодметилат **IV**, выход 0,30 *г*, т. пл. 280—282° (из воды). Р-р 78 *мг* **V** в 2 *мл* $CH_3COOH$ кипятят 30 мин., обрабатывают избытком водн. КОН и KJ и экстрагируют $CHCl_3$ смесь мономйодметилатов, которую восстанавливают 0,2 *г* $LiAlH_4$ в 30 *мл* тетрагидрофурана (кипячение 72 часа); полученную смесь оснований кипятят 30 мин. с 2 *мл* $CH_3COOH$, подщелачивают КОН и эфиром экстрагируют получаемую с выходом 65 *мг* смесь конессина с небольшим кол-вом гетероконессина. Аналогично из **VI** получена смесь дигидроконессина и небольшого кол-ва дигидрогетероконессина. 6 *г* **II** в 300 *мл* кипящего спирта восстанавливают прибавлением 24 *г* Na, получают небольшое кол-во **I** и смесь ненасыщ. оснований (пикрат, т. пл. 156°), гидрирование которой с Pt (из $PtO_2$) приводит к **I**. Продукт метилирования этой смеси $CH_2O$ + HCOOH образует пикролонат $C_{19}H_{23}O_5N_5$, т. пл. 200—202° (из сп.). Гофмановским расщеплением этого продукта получена смесь метинов, т. кип. 200—210° (т-ра бани), давшая при циклизаци в $CH_3COOH$ йодметилат $C_{11}H_{20}NJ$, т. пл. 166° (из ацетона). Часть V см. РЖХим, 1960, № 23, 92476. Л. Нейман

**6Ж353. Синтез *d,l*-изоретронеканола.** Кочетков Н. К., Лихошерстов А. М. «Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева», 1960, 5, № 4, 477—478.—Описан синтез *dl*-изоретронеканола (**I**) по схеме, позволяющей получать производные гелиотридана. Конденсацией метилового эфира (МЭ) пролина с метилакрилатом получают МЭ β-N-2-карбометоксипирролидинпропионовой к-ты (**II**), выход 81%, т. пл. 86—87°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4598, $d_4^{20}$ 1,1088; пикрат (ПК), т. пл. 78—79°. Циклизация **II** при действии $C_2H_5ONa$ дает смесь 2- и 8-карбометоксипирролизидонов-1, которую без разделения переводят нагреванием с 10%-ной HCl в пирролизидон-1 (**III**), выход 57%, т. кип. 55—56°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4884, $d_4^{20}$ 1,0754. Взаимодействием **III** с ацетонциангидрином получают 1-окси-1-цианпирролизидин (**IV**), выход 91%, т. пл. 90—93° (из этилацетата), который конц. HCl гидролизуют в 1-оксипирролизидинкарбоновую-1 к-ту. Последнюю без очистки переводят в этиловый эфир (ЭЭ), выход 82% (считая на **IV**), т. пл. 71—72° (из ацетона), дегидратируют с $SOCl_2$ и получают непредельный ЭЭ (**V**), который дает азеотроп, т. кип. 78—81°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4893, с в-вом неустановленного строения, содержащим хлор, и поэтому в чистом виде не выделен. Гидрирование **V** над Pt (из $PtO_2$) в лед. $CH_3COOH$ дает ЭЭ пирролизидинкарбоновой-1 к-ты (**VI**), выход 65%, т. кип. 78—80°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4715; ПК, т. пл. 118—118,5°. Восстановлением **VI** с $LiAlH_4$ в эфире получают **I**, т. кип. 98—100°/1,5—2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4996; ПК, т. пл. 185,5—186,5°. Стереохимич. принадлежность синтезированного **I** доказана сравнением его спектров со спектрами линделофидина и трахелантамидина (**VII**), сравнением спектров соответствующих ПК, а также т-рами плавления смешанных проб ПК, синтезированного **I** с ПК *dl*-**VII** и ПК *dl*-**I** (т. пл. 188,5—189,5), полученным смешением равных кол-в антиподов, т. пл. 186,5—187,5°. А. Васильев

**6Ж354. Строение норлолина, лолина и лолинина. IV.** Юнусов С. Ю., Акрамов С. Т. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 9, 3132—3137.—Для установления места расположения кислородного мостика и бокового атома азота проведено гофмановское расщепление лолинина (**I**). Предложено строение **I**, лолина (**II**) и норлолина (**III**). 2 *г* йодметилата **I** в 100 *мл* $CH_3OH$ обрабатывают AgOH, отфильтровывают AgJ, $CH_3OH$ отгоняют, остаток обрабатывают эфиром, выделяют *дес*-основание (**IV**), выход 96,8%, т. пл. 50—51° (из эф.), $[\alpha]^{16}D$ —109,36° (*c* 5,614; сп.) [хлоргидрат, т. пл. 206° разл.; из сп.), $[\alpha]^{27}D$ —23,1° (*c* 2,38; сп.); бромгид-

I R = $CH_3$, R' = $COCH_3$,
II R = $CH_3$, R' = H,
III R = R' = H

рат, т. пл. 260—261° (разл.; из $CH_3OH$); нитрат, т. пл. 190° (разл.; из сп.); $[\alpha]^{28}D$ —28,6° (*c* 2,028; $CH_3OH$); йодметилат, т. пл. 256—257° (разл.; из сп.)], и четвертичное аммониевое основание, которое при обработке $CH_3J$ (6 час. кипячения) превращается в йодметилат **I**. Обработка 2,5 *г* **IV** 2,5 *мл* конц. HCl (10 мин., 70—80°) приводит к в-ву $C_8H_{13}O_2N$, т. кип. 93—94°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4910, $d^{20}$ 1,1136, $[\alpha]^{18}D$ —30,98° (*c* 9,488; сп.); хлоргидрат, т. пл. 244—246° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{17}D$ —85,93° (*c* 6,42; вода). При гидрировании 1 *г* хлоргидрата **IV** в 10 *мл* воды над 0,5 *г* $PtO_2$ получено в-во $C_{11}H_{20}O_2N_2$ (**V**), выход 0,75 *г*, т. кип. 159°/1 *мм*, т. пл. 76°, $n^{22}D$ 1,5065, $d^{20}$ 1,1233, $[\alpha]^{21}D$ +75° (*c* 4,8; $CH_3OH$). Перхлорат **V** имеет т. пл. 203—205° (из водн. $CH_3OH$); йодметилат **V**, т. пл. 230—231°, $[\alpha]^{14}D$ +37,09° (*c* 2,4; вода). К 2,9 *г* йодметилата **V** в 200 *мл* $CH_3OH$ прибавляют AgOH (из 1,6 *г* $AgNO_3$), через 24 часа выделяют *дес*-основание **V**, выход 87%, т. кип. 140—142°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4869, $d^{20}$ 1,0226, $[\alpha]^{25}D$ +95,43° (*c* 2,732; $CH_3OH$); перхлорат, т. пл. 164—165°, $[\alpha]^{22}D$ +89,81° (*c* 2,405; вода). При гидрировании 1 *г* *дес*-основания **V** в 8 *мл* 15%-ной HCl с 0,3 *г* $PtO_2$ получен тетрагидро-*дес*-N-диметилло-

линии (VI), выход 0,97 *г*, т. кип. 134—136°/1 *мм*, $n^{24}D$ 1,4748, $d^{20}$ 0,9919, $[\alpha]^{16}D$ +90,31° (*с* 3,2; вода). При окислении 0,673 *г* VI в 140 *мл* воды 47 *г* $CrO_3$ и 80 *г* $H_2SO_4$ (12 час. кипячения) получено две молекулы $CH_3COOH$, что подтверждает расположение кислородного мостика между $C_{(2)}$ и $C_{(5)}$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 19, 77501. Л. Аксанова

**6Ж355. Стереохимия нециновых кислот.** Nair M. D., Adams Roger. Stereochemistry of necic acids. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 14, 3786—3787 (англ.).—*Цис*-конфигурация двойной связи (относительно $CH_3$- и COOH-групп) в сенециониновой (I), ридделлиновой (II) и сенецифиллиновой (III) к-тах и *транс*-конфигурация в интегерринециновой к-те (IV), предположенные ранее на основе УФ-спектров и т-р плавления, подтверждены сравнением чисел перекрытия (τ) протона у двойной связи в спектрах ядерного магнитного резонанса диметиловых эфиров (ДМЭ) I—IV и аналогичных более простых *цис*- и *транс*-соединений типа $CH_3CH=C(X)COOR$ (перечисляются X, R, τ) для *транс*-соединения: $CH_3$, H, 3,03; $CH_3$, $CH_3$, 3,28; $C_2H_5$, H, 3,00; $(CH_3)_2CH$, $CH_3$, 3,3; $CH_3OOCCH_2$, $CH_3$, 3,2; ДМЭ IV, 3,24; то же для *цис*-соединения: $CH_3$, H, 3,82; $CH_3$, $CH_3$, 4,03; $C_2H_5$, H, 3,82; $HOOCC(=CH_2)CH_2$, H, 3,70; $CH_3OOCC(=CH_2)CH_2$, $CH_3$, 3,95; ДМЭ I, 3,99; ДМЭ II, 3,96; ДМЭ III, 3,90. Использование τ метильного протона для тех же целей менее удобно. В связи с пересмотром строения *изо*-III (и, следовательно, III) (РЖХим, 1959, № 19, 68060) аналогично пересмотрена ф-ла для II: $CH_3CH=C(COOH)CH_2C(=CH_2)C(OH)(COOH)CH_2OH$. А. Васильев

**6Ж356. Об алкалоидах калебасс. Сообщение 43. Стриханон, пентациклический продукт расщепления стрихнина, и родственные соединения.** Weissmann Ch., Heshmat O., Bernauer K., Schmid H., Karrer P. Strychanon, ein pentacyclisches Abbauprodukt des Strychnins, und verwandte Verbindungen. 43. Mitt. über Calebassenalkaloide. «Helv. chim. acta», 1960, 43, № 5, 1165—1170 (нем.).—Изучены р-ции озонолиза и восстановления дигидродезоксиизострихнина (I) (ср. Boit H.-G., Chem. Ber., 1951, 84, 16). Озонирование I в $CH_3OH$ при —70° и последующее расщепление про-

II, III    I, V-VII

I, II R+R'=O; III R=H, R'=OH; V R=OH, R'=H; VI R=R'=H; VII R=H, $\Delta^{10(11)}$

межуточного продукта, представляющего собой, вероятно, N*(a)*-ацилированную N*(b)*-окись, приводит к пентациклич. кетону стриханону (II), строение которого принято на основании данных ИК- и УФ-спектров (последний имеет модифицированный индолиновый характер) и образования N*(a)*-ацильных производных. $NaBH_4$ или $LiAlH_4$ восстанавливают II до стриханола (III), имеющего нормальный индолиновый УФ-спектр и вновь превращающегося в II при окислении по Оппенауэру. Восстановление II амальгамой Al приводит к изостриханолу $C_{18}H_{24}N_2O$ (IV), продукту неустановленного строения, обратное превращение которого в II окислением по Оппенауэру осуществить не удалось. II и III являются также продуктами расщепления некоторых алкалоидов кураре. При восстановлении I $LiAlH_4$ в мягких условиях получен 10-оксидигидродезоксиизострихнидин (V), тогда как более энергичное восстановление приводит к дигидродезоксиизострихнидину (VI). При дегидратации V образуется 10,11-дегидродигидродезоксиизострихнидин (VII), ИК-спектр которого свидетельствует о наличии 1-(N-индолино)-бутадиеновой-1,3 системы. Р-р 100 *мг* I в 20 *мл* абс. $CH_3OH$ обрабатывают при —70° 2,5%-ным $O_3$ до поглощения 31 *мг* $O_3$, прибавляют 5 *мл* воды, выдерживают в токе $N_2$ 10 мин. при 20° и 10 мин. при 50°, $CH_3OH$ отгоняют, остаток нагревают 10 мин. при 80° с 15 *мл* 10%-ной $H_2SO_4$, затем при 50° в течение 5 мин. медленно пропускают через р-р ток $SO_2$ и в течение 30 мин. ток $N_2$, р-р подщелачивают $NH_3$ и $CHCl_3$ экстрагируют очищаемый хроматографией в $C_6H_6$ на $Al_2O_3$ II, выход 49%, т. пл. 160—164° (из бзл.-лигр.), $[\alpha]^{21}D$ —219 ± 6° (*с* 0,412; хлф.), N*(b)*-йодметилат, т. пл. 254—256° (разл.; из $CH_3OH$), N*(b)*-хлорметилат, т. пл. 257—269° (разл.; из $CH_3OH$-ацетона). Действием на II $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (24 часа при 20°) получен N*(a)*-ацетилстриханон, т. пл. 249—252° (из бзл.-эф.), а действием $(COCl)_2$ в тетрагидрофуране (ТГФ) получен N*(a)*,N'*(a)*-оксалилдистриханон, т. пл. 198—202° (из $CH_3OH$). Р-р 200 *мг* II в 6 *мл* ацетона, 4,5 *мл* воды и 200 *мг* $NaBH_4$ выдерживают 5 час. при 20° и после нейтр-ции, упаривания в вакууме и подщелачивания $CHCl_3$ экстрагируют III, выход 149 *мг*, т. пл. 194—196° (из $CH_3OH$-эф. и затем возгонка при 170°/0,001 *мм*), $[\alpha]^{22}D$ —141 ±6° (*с* 0,481; $CH_3OH$), N*(b)*-йодметилат, т. пл. 285—289° (из $CH_3OH$), N*(b)*-хлорметилат разлагается, не плавясь. Р-р 100 *мг* II в 20 *мл* 50%-ного водн. $CH_3OH$ и 200 *мг* амальгамы Al в 6 *мл* 5%-ной HCl кипятят 1 час, фильтруют и из фильтрата (после отгонки $CH_3OH$ и подщелачивания $NH_3$) $CHCl_3$ экстрагируют IV, выход 73 *мг*, т. пл. 193—195° (из $CH_3OH$-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +80 ±5° (*с* 0,508; $CH_3OH$). Смесь 27 *мг* III, 2,6 *мл* толуола, 2,6 *мл* циклогексанона и 200 *мг* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ нагревают 2 часа, упаривают досуха и $CHCl_3$ экстрагируют II, выход 21 *мг*. В аналогичных условиях образования II из IV не происходит. К 2 *мл* 3,9 н. р-ра $LiAlH_4$ в ТГФ прибавляют по каплям р-р 1 *г* I в 15 *мл* ТГФ, оставляют на 2 часа при ~20°, разлагают водой, упаривают досуха и $CHCl_3$ экстрагируют V, выход 379 *мг*, двойная т. пл. 122—128° и 149—154° (из хлф.-ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —205 ±6° (*с* 0,510; хлф.). Р-р 93 *мг* V в 10 *мл* ацетона и 2 *мл* $CH_3OH$ выдерживают 30 мин. при 20° с 2 каплями 5%-ной водн. HCl и выделяют VII, выход 69 *мг*, т. пл. 160—163° (из ацетона-воды), $[\alpha]^{21}D$ +1462 ±10° (*с* 0,424; $CH_3OH$). Р-р 0,5 *г* I в 25 *мл* ТГФ и 2 *мл* 3,9 н. р-ра $LiAlH_4$ в ТГФ кипятят 36 час. и после обычной обработки выделяют очищаемый хроматографированием в $C_6H_6$ на $Al_2O_3$ VI, выход 403 *мг*, т. пл. 158—160° (из лигр. и затем возгонка при 140°/0,001 *мм*), $[\alpha]^{20}D$ +97 ±5° (*с* 0,6076; $CH_3OH$), хлорметилат, т. пл. 261—264° (из $CH_3OH$-ацетона). Приведены кривые УФ-спектров II, III и VII и данные по УФ- и ИК-спектрам II—VII. Сообщение 42 см. РЖХим 1960, № 24, 96630. Л. Нейман

**6Ж357. Третичные основания из *Chondrodendron tomentosum*.** Bick I. R. C., Clezy P. S. Tertiary bases from *Chondrodendron tomentosum*. «J. Chem. Soc.» 1960, June, 2402—2407 (англ.).—Из *Ch. tomentosum* наряду с известными ранее алкалоидами выделены N-бензилфталимид (I) и два новых в-ва: основание A (II) неустановленного строения, неидентичное томентокурину (III), и основание B (IV), идентичное норциклеанину, выделенному из *Cyclea insularis* (РЖХим, 1960, № 12, 47783, 47784), I, по-видимому, впервые получен из природного источника. Возможно, что основание B, выделенное ранее из *Ch. limaciifolium* (РЖХим, 1955, № 1, 560), является энантиоморфом IV. Обсуждается строение основания A из *Ch. limaciifolium*, а также алкалоидов хондрофолина, III и протокуридина. 400 *г* смеси продуктов, остающихся после выделения тубокураринхлорида из *Ch. tomentosum*, извлекают $CHCl_3$, остаток экстрагируют несколько дней $CH_3OH$, получают изохондродендрин (V), выход 2 *г*, т. пл. 315° (разл.; из $CH_3OH$), $[\alpha]^{18}D$ +50° (*с* 0,5; пиридин); хлоргидрат, т. пл. 330°, $[\alpha]^{18}D$ +120° (*с* 5,5; пи-

ридин). Хлороформный экстракт частично упаривают, промывают 5%-ным NaOH, водой, извлекают разб. HCl, упаривают и хроматографируют на $Al_2O_3$, выделяют I, выход 0,2 *г*, т. пл. 115—116° (из петр. эф.); O,O-диметил-V (циклеанин) (VI), выход 1,5 *г*, т. пл. 271—272° (из ацетона), $[\alpha]^{18}D$ —15° (*с* 0,4; хлф.), $[\alpha]^{18}D$ —31,9° (*с* 0,4; сп.). Кислый р-р после осаждения неалкалоидных примесей подщелачивают $NH_4OH$, смесь оснований отделяют, переосаждают из кислого р-ра, сушат и хроматографируют на $Al_2O_3$, получают VI, выход 15 *г*; II, выход 0,01 *г*, т. пл. 255—260°, и IV состава $C_{37}H_{40}O_6N_2 \cdot 1,25H_2O$, выход 0,5 *г*, т. пл. 245° (разл., из $CH_3OH$). Щел. р-р подкисляют HCl (к-той) и через несколько дней отфильтровывают примеси, фильтрат подщелачивают $NH_4OH$, осадок отделяют и переосаждают из кислого р-ра, получают 230 *г* в-ва. Экстракцией последнего $C_6H_6$ выделяют аддукт курина (VII) с $C_6H_6$, выход 30 *г*, т. пл. 161°; VII (полугидрат), выход 10 *г*, т. пл. 213° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{18}D$ —318° (*с* 0,8; сп.), и хондрокурин (VIII), выход 4 *г*, т. пл. 232° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{18}D$ +173° (*с* 0,5; хлф.), $[\alpha]^{18}D$ +220° (*с* 0,5; 0,1 н. HCl). Остаток после экстракции $C_6H_6$ извлекают $CH_3OH$, упаривают, переосаждают $NH_4OH$ из 1%-ной HCl и экстрагируют эфиром, выделяют нерастворимый в эфире V, выход 60 *г*, из экстракта получают VII, выход 10 *г*; VIII, выход 7 *г*, и III состава $C_{36}H_{38}O_6N_2 \cdot 2,75H_2O$, выход 0,2 *г*, т. пл. 260° (из $CH_3OH$-хлф.), $[\alpha]^{18}D$ +202° (*с* 0,2; 0,1 н. HCl). IV (0,3 *г*) при действии $CH_2N_2$ образует VII (полугидрат), выход 0,2 *г*.

Е. Цветков

6Ж358. **Структура тилофоринина.** Govindachari T. R., Pai B. R., Ragade I. S., Rajappa S., Viswanathan N. Structure of tylophorinine. «Chemistry and Industry», 1960, № 30, 966 (англ.).—На основании предыдущей работы (РЖХим, 1960, № 6, 22534) и дальнейших исследований установлена структура тилофоринина (I). При каталитич. гидрировании I над Pd/C и $HClO_4$ в $CH_3COOH$ получен дезокситилофоринин (II), т. пл. 252—254° (разл.), $[\alpha]^{30}D$ —3,7° (хлф.), что указывает на присутствие системы бензилового спирта. Конденсацией 2,3,6-триметокси-9-фенантрилметилхлорида с пиррилмагнийбромидом получен 2-(2,3,6-триметокси-9-фенантриметил)-пиррол, т. пл. 202—203°, который при восстановлении в $CH_3COOH$ ($PtO_2$) переходит в соответствующий пирролидин с т. пл. 140°, а последующим N-формилированием, циклизацией $POCl_3$ и восстановлением $NaBH_4$ четвертичной соли получен 2,3,6-триметоксифенантро-9,10,7′,6′-индолизидин $C_{23}H_{25}O_3N$ (III), т. пл. 212—214°. ИК-спектры III и II идентичны, при разложении по Гофману получен один и тот же метин $C_{24}H_{27}O_3N$, т. пл. 171,5°.

Л. Шахновский

6Ж359. **Хлорирование β-каротина.** Bodea C., Nicoară E. Clorurarea β-carotinei. «Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj», 1959, **10**, № 2, 347—352 (рум.; рез. русск., нем.).—Изучено хлорирование β-каротина (I) в различных условиях. Хлорирование I в $CS_2$ при —15° р-ром 1 моля $Cl_2$ в $CS_2$ дало дихлорид (II), т. пл. 134—136° (из $CS_2$-петр. эф.); на основании УФ-спектра и осаждаемости Cl р-ром $AgNO_3$ II приписана ретроионилиденовая ионная структура (*A*). Такое строение подтверждено восстановлением II до ретро-дегидрокаротина с помощью $Na_2S_2O_3$ (Kuhn R., Lederer E., Ber., 1932, **65**, 637). Исчерпывающее хлорирование I в $CS_2$ при —10° дало в-во $C_{40}H_{56}Cl_{16}$, выход 90%, т. пл. 103—104° (из сп.-эф.). Хлорирование суспензии I в лед. $CH_3COOH$ дало $C_{40}H_{56}Cl_{18}$, выход 90%, т. пл. 137—138° (разл.; из сп.-эф.). Хлорирование порошкообразного I в течение 24 час. дало продукт, содержащий 54,72% Cl (18 атомов Cl). Полихлориды I не отщепляют полностью Cl при обработке 0,5 н. спирт. KOH (~20°, 24 часа). На основании полученных результатов заключено, что полиеновая система I, как и обычная система с сопряженными двойными связями, присоединяет $Cl_2$ в первую очередь по концам сопряженной системы, причем проходит ретроионилиденовая перегруппировка; дальнейшее хлорирование не зависит от среды. В результате образуются соединения, в которых 2 или 3 двойные связи в цепи остаются ненасыщенными.

Л. Яновская

6Ж360. **Аналоги пантетина. Конденсация пантотеновой кислоты с селеноцистамином, с *бис*-(β-аминоэтил)-сульфидом и с 1,2-дитиа-5-азепаном (новый гетероцикл).** Günther Wolfgang H. H., Mautner Henry G. Pantethine analogs. The condensation of pantothenic acid with selenocystamine, with *bis*-(β-aminoethyl)-sulfide and with 1,2-dithia-5-azepane (a new ring system). «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2762—2765 (англ.).—В процессе изыскания в-в с антагонистич. коферменту A (I) активностью синтезированы селенопантетин или N,N′-дипантотеноилселеноцистамин (II), *бис*-(β-пантотеноиламиноэтил)-сульфид (III) и N-пантотеноил-1,2-дитиа-5-азепан (IV) конденсацией пантотеновой к-ты (V) с селеноцистамином (VI), с $S(CH_2CH_2NH_2)_2$ (VII) и с 1,2-дитиа-5-азепаном (VIII) соответственно. В опытах с *Lactobacillus helveticus*, вероятно, способным превращать пантетин (IX) в I, удалось полностью на моль заменить IX на II. Если II заменить на V и VI либо на V и цистамин, роста микроорганизма не наблюдается. По-видимому, II превращается в селено-I, который способен выполнять метаболич. функции I. Р-р 18,3 *г* β-хлорэтилбензамида и 14,5 *г* KSeCN в 250 *мл* абс. спирта кипятят 18 час., получают β-селеноцианоэтилбензамида, выход 84%, т. пл. 89—90° (из водн. сп.); к р-ру 14,4 *г* последнего в 30 *мл* спирта добавляют р-р 10 *г* KOH в 70 *мл* 80%-ного спирта, смесь нагревают (100°, несколько минут), при охлаждении выпадает N,N′-дибензоил-VI (X), выход 85%, т. пл. 144—145° (разл.; из сп.). Р-р 10 *г* X в 30 *мл* спирта + + 30 *мл* конц. HCl кипятят 36 час., добавляют воду, отделяют $C_6H_5COOH$ (0°), р-р упаривают, из полученного дихлоргидрата (ди-ХГ) VI (выход 75%) действием NaOH в водн. р-ре выделяют VI, желтое масло. Из р-ра 10 *г* Ca-соли V и 10 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 25 *мл* воды осаждают ионы Ca добавлением р-ра 1,87 *г* $(COOH)_2$ в 25 *мл* воды; высушенную соль V и $(C_2H_5)_3N$ (масло) растворяют в 50 *мл* сухого $HCON(CH_3)_2$ (ДМФА) и при —5° добавляют по каплям р-р 4,1 *г* $ClCOOC_2H_5$ в 25 *мл* сухого этилацетата. Смесь перемешивают 30 мин. при охлаждении; к образовавшемуся этиловому эфиру смешанного ангидрида V и $H_2CO_3$ (XI), не выделяемому из реакционной смеси, прибавляют р-р 4,9 *г* неочищ. VI в 25 *мл* этилацетата и 10 *мл* $(C_2H_5)_3N$; перемешивают (1 час, 20°), отгоняют в вакууме р-ритель (50°), маслянистый остаток растворяют в 20 *мл* $CH_3OH$ + 110 *мл* ацетона, проводят через $Al_2O_3$, вымывают ацетоном + 15% $CH_3OH$, первые 150 *мл* отбрасывают, из последующих 250 *мл* получают желтый гигроскопичный стекловидный II, выход 35%. Смесь 48 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ с 6,4 *г* S сплавляют, после охлаждения добавляют насыщ. р-р 30 *г* $Na_2CO_3$ в воде и лед до общего объема 800 *мл*, затем р-р 30 *г* $HN(CH_2CH_2Cl)_2 \cdot HCl$ в 50 *мл* воды и 150 *г* льда, через

48 час. (0°) начинают отгонку с паром; после снижения pH дистиллята с 9 до 8 к реакционной массе прибавляют р-р 0,5 *г* KCN в 100 *мл* 6 н. NaOH и продолжают отгонку. Дистиллят (6 *л*) подкисляют 6 н. HCl, упаривают в вакууме досуха, осадок сушат азеотропной отгонкой с $C_6H_6$ и спиртом, получают ХГ **VIII**, выход 55%, т. пл. 178° (из абс. сп.), с последующим затвердеванием **I**, т. разл. 230°. 3,5-динитробензоат **VIII**, т. пл. 152—154° (из бзл.). Суспензию 7,9 *г* ХГ **VIII** в 25 *мл* ДМФА + 10 *мл* $(C_2H_5)_3N$ добавляют к р-ру **XI** (—5°), через час (20°) фильтруют, р-р упаривают в вакууме, остаток очищают, как **II**, получают стекловидный **IV**, выход 43%. Аналогично из 2,5 *г* **VII** в 20 *мл* этилацетата + 5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ с р-ром **XI** получен аморфный **III**, выход чистого в-ва 33%. А. Краевский

**6Ж361. Структура спирамицина.** Paul. Structure de la spiramycine. (Résumé). «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 7, 1279 (франц.).—Спирамицин (I) представляет смесь трех в-в: I, моноацетата I (II) и монопропионата I (III). Мягкий гидролиз этих в-в приводит к новым антибиотикам: *нео*-**I**, *нео*-**II** и *нео*-**III** и выделению моля микарозы (**IV**). Гидролиз *нео*-I, *нео*-II и *нео*-III дает аминопиранол (**V**) и фороцидины (A, B, C). При гидролизе последних получают микаминозу (VI) и смолистое в-во, $C_{22}H_{36}O_8$ (**VII**). Установлено, что VII — это макроциклич. лактон с разветвленной цепью, 16 С-атомами и 4 ОН-группами. При окислении VI $KMnO_4$ найдены молочная к-та и монометиламид щавелевой к-ты. Аналогичное окисление VII приводит к β-оксимасляной, фумаровой и трикарбоновой $C_{13}H_{20}O_8$ (**VIII**) к-там. Среди продуктов расщепления **VIII** идентифицированы 2-метил-4-карбоксиадипиновая и 2-метил-4-бутилглутаровая к-ты. По-видимому, VIII является стереоизомером к-ты, которая найдена среди продуктов окисления магнамицина. Сравнение продуктов расщепления I—II и метилированных *нео*-I — *нео*-III позволяет заключить, что **IV** связана с **VI**. Очевидно, **VII** связан с **II** или **III**, **V** и 5-микарил-**VI**. А. Лютенберг

**6Ж362. Новый простой способ синтеза фузариновой кислоты.** Schreiber Klaus, Adam Günter. Eine neue einfache Synthese der Fusarinsäure. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 8, 1848—1851 (нем.).—Фузариновая или 5-*н*-бутилпиридинкарбоновая-2 к-та (I) синтезирована, исходя из диэтилового эфира (ди-ЭЭ) *н*-бутилмалоновой к-ты (II) и ЭЭ β-аминокротоновой к-ты (III). Конденсация II и III приводит к 4,6-диокси-2-метил-5-*н*-бутилпиридину (IV), который через 4,6-дихлор-2-метил-5-*н*-бутилпиридин (V) и 2-метил-5-*н*-бутилпиридин (VI) превращают в **I**. Р-р 17,5 *г* K в 150 *мл* *н*-$C_4H_9OH$, 43,2 *г* **II** и 51,6 *г* **III** кипятят 11 час. в среде $N_2$, р-ритель отгоняют, р-р остатка в воде промывают эфиром, кипятят 1 час в среде $N_2$, подкисляют 2 н. HCl, выделяют **IV**, выход 50%, т. пл. 280—285° (разл.; из диоксана, после возгонки при 200—220°/11 *мм*). Взаимодействием 10 *г* **IV** с 15 *мл* $POCl_3$ (180—200°, 5 час.) получен **V**, выход 80%, т. кип. 126—128°/11 *мм*; $n^{25}D$ 1,5258. Р-р 20 *г* **V** в 150 *мл* $CH_3OH$ гидрируют над 2 *г* 10%-ного Pd/C (~20°, 4 часа); фильтрат упаривают, с помощью 2 н. KOH выделяют **VI**, выход 82%, т. кип. 88—90°/10 *мм* (ср. РЖХим, 1955, № 14, 34602; 1956, № 17, 54454). Нагреванием 1 *г* **VI** с 1,12 *г* $SeO_2$ (100—110°, 6 час., затем 1 час, 130—140°, в запаянной трубке, со взбалтыванием) получена **I**, выход 50%, т. пл. 101—102° (из этилацетата + гексан). При загрузках свыше 2 *г* **VI** в качестве р-рителя применяют пиридин (ср. РЖХим, 1958, № 21, 70872); 6 *г* **VI** с 7,3 *г* $SeO_2$ в 50 *мл* пиридина кипятят 3,5 часа с перемешиванием, выход **I** 53%. А. Лютенберг

**6Ж363. Изучение разложения пенициллина аминами. Сообщение IV. Разложение водного раствора прокаиновой соли бензилпенициллина. Сообщение V. Разложение водных растворов посредством анилина и замещенных в ядре анилинов. Сообщение VI. Разложение водных растворов бензилпенициллина посредством N-замещенных анилинов и алкиламинов.** Hitomi Hiromu. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, **79**, № 12, 1600—1606; 1606—1610; 1611—1614 (японск.; рез. англ.).—*IV*. Прокаиновая соль бензилпенициллина (бензилпенициллин I) в насыщ. водн. р-ре при 37° за 96 час. превращается в смесь в-в, из которой выделяют бензилпенициллоевую к-ту (II), бензилпенилловую к-ту (III), N-формил-*d*-пеницилламин (IV), фенацетуровую к-ту (V), бензилпенилловую к-ту (VI), *d*-пеницилламин (**VII**), бензилпениллальдегид (VIII) и дисульфид *d*-пеницилламина (**IX**). Авторы считают, что гидролиз **I** приводит к **II**, которая при декарбоксилировании дает **III**, а при гидролизе превращается в **IV**. Гидролиз **III** приводит к **VII** и **VIII**, которые, окисляясь, дают **IX** и **IV**. К-та **VI** образуется вследствие межмолекулярной перегруппировки. Приведена кривая ИК-спектра **IV**, кривые УФ-спектров экстракта в этилацетате продуктов гидролиза **I** через 6—120 час.

*V*. При разложении **I** в водн. р-ре при 37° с анилином, *n*-$NH_2C_6H_4COCH_3$, *n*-$NH_2C_6H_4COOC_2H_5$, *о*-, *м*- и *n*-$ClC_6H_4NH_2$, *о*-, *м*- и *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$, *о*-, *м*- и *n*-$NH_2C_6H_4$-$NH_2$, *о*- и *n*-$NH_2C_6H_4OCH_3$ получают **II**, **III**, **IV**, **VI**, в ряде случаев **V**, ее замещенные и α-амиды **III**. Изучена зависимость между p$K_a$ аминов и выходом **VI**. Указаны положения и характер R и т. пл. в °C (из $CH_3OH$) для $C_6H_5CH_2CONHCH_2COC_6H_4R$: *n*-$COCH_3$, 190—192, *n*-$COOC_2H_5$, 210—211; *n*-Cl, 210—213; *n*-$CH_3$, 184—185, *n*-$OCH_3$, 190—193, *м*-Cl, 173—175 (из этилацетата); *м*-$CH_3$, 142—145; *о*-Cl, 155—157; *о*-$CH_3$, 169—172. Приведены кривые УФ-спектров экстрактов продуктов разложения этилацетатом.

*VI*. Разложение **I** в водн. р-рах с добавками N-замещ. анилина и алкиламинов приводит к **II**, **IV** и **VI**. При разложении I N,N-дизамещенными анилинами и алкиламинами образуется также бензилизопениллоевая к-та. На основании данных сообщений **V** и **VI** установлено, что при p$K_a$ аминов <2 выход **VI** составляет 48%, с увеличением p$K_a$ от 2 до 4,5 выход **VI** снижается до 10%, при увеличении p$K_a$ от 4,5 до 7,5 выход **VI** возрастает до 52% и не меняется при дальнейшем увеличении p$K_a$ до 11. Данные для $C_6H_5NH_2$ являются исключением. Приведены т. пл. следующих амидов **V**: β-фенилэтиламид, т. пл. 141—144° (из разб. сп.), N-метиланилид, т. пл. 91—93° (из разб. $CH_3OH$), N-этиланилид, т. пл. 151—153° (из разб. $CH_3OH$). Сообщение III см. РЖХим, 1957, № 6, 19360.

**6Ж364. Эксперименты по синтезу веществ, родственных тетрациклину. II. Синтез 2,4,6-триокси-5-кето-5,12-дигидронафтацена.** Huang Yaotseng, Sheng Huai-yu, Tai Li-hsin, Tu Tung-yuan. Experiments on the synthesis of substances related to tetracyclines. II. Synthesis of 2,4,6-trihydroxy-5-oxo-5,12-dihydronaphthacene. «Scientia sinica», 1959, 8, № 12, 1495—1506 (англ.).—Синтез 2,4,6-триокси-5-кето-5,12-дигидронафтацена (I), моделирующего структуру дедиметиламинотеррарубеина, осуществлен двумя путями. Конденсация α-нафтола (II) с 3,5-диметоксифталевым ангидридом (III) дает 2-(α-окси-β-нафтоил)-3,5-диметоксибензойную к-ту (IV). **IV** получают также, наряду со сложным этиловым эфиром **IV** (**V**) и 2,4-ди-О-метил-12-кето-I (VI), в результате взаимодействия этилового эфира 3,5-диметоксибензойной к-ты (**VII**) с хлорангидридом (**VIII**) 1-метокси-2-нафтойной к-ты (**IX**). При омылении **V** получают **IV**. Циклизация **IV** под действием конц. $H_2SO_4$ приводит к образованию смеси **VI** и 2-О-метил-12-кето-**I** (**X**), которая, как и **VI**, при обработке HJ превращается в **I**. Смесь **VI** и **X** деметилируют HBr, получая **X**, восстановление которого Sn/HCl в лед. $CH_3COOH$ дает 2-О-метил-**I** (**XI**). Восстановление **XI** HJ приводит к **I**. Положение кетогруппы в **I** приписано на основании литературных данных по восстановлению оксиантрахинонов в окси-

антроны (см. Steyermark Al., Gardner J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 4887), цветной р-ции с $(CH_3COO)_3B$ и спектральных данных. Для **I** возможны также еще 3 таутомерные формы. Смесь 2,5 г **III** и 5 г $H_3BO_3$ нагревают при 180° до образования плава, по охлаждении смешивают с 2,2 г II и 5 г $H_3BO_3$, нагревают в течение 30 мин. до 190—195° и выдерживают при этой т-ре 1,5 часа. Измельченную смесь кипятят 2 мин. с 300 мл воды, декантируют и остаток дважды обрабатывают 100 мл кипящей воды. Остаток растворяют в эфире, экстрагируют 3 н. $NaHCO_3$ (3 раза по 100 мл), бикарбонатный р-р подкисляют до pH < 3, получают 1,85 г **IV**, т. пл. 236—238° (из сп.). К смеси **VIII** (получен 10-минутным кипячением 20 г **IX** с эквимолярным кол-вом $PCl_5$ в петр. эф.) и 21 г **VII** (т. кип. 180°/25 мм) в 135 мл $(CHCl_2)_2$ прибавляют четырьмя порциями при встряхивании 28 г безводн. $AlCl_3$. Смесь нагревают 1,5 часа при 120°, выливают на лед, прибавляют 150 мл конц. $H_2SO_4$ и разбавляют водой до объема 1,2 л. Р-ритель отгоняют с паром, отделившуюся массу обрабатывают насыщ. р-ром $Na_2CO_3$ (2 раза по 500 мл). При подкислении содового р-ра получают 2 г **IV**. Из не растворившейся в $Na_2CO_3$ части выделяют 13,5 г **V**, т. пл. 174—174,5° (из ацетона), и 0,70 г нерастворимого в ацетоне **VI**, т. пл. 268° (из лед. $CH_3COOH$, затем из диоксана). Смесь 3,7 г **V**, 8 г NaOH, 65 мл спирта и 6 мл воды кипятят 2 часа, после разбавления водой и подкисления получают **IV**. Нагревают 0,55 г **IV**, 1,1 г $H_3BO_3$ и 11 мл 95%-ной $H_2SO_4$ (~100°, 30 мин.), выливают на лед, получают 0,32 г смеси **VI** и **X** перекристаллизованной из лед. $CH_3COOH$. В результате нагревания смеси 0,35 г **VI**, 15,5 мл HJ (*d* 1,5) и 35 мл лед. $CH_3COOH$ (170—180°, 3 часа) получают 0,27 г **I**, т. пл. 246° (из диоксана). Кипятят 0,50 г смеси **VI** и **X**, 10 мл HBr (*d* 1,48) и 40 мл **XI** в течение 15 час., получают 0,47 г **X**, т. пл. 263° (из диоксана). Смесь 0,30 г **X**, 1 г Sn-фольги и 70 мл лед. $CH_3COOH$ кипятят, прибавляя в течение 2 час. 6 мл конц. HCl (шестью порциями), кипятят еще 2 часа, получают 0,23 г **XI**, т. пл. 233—236° (из диоксана). Кипячение 0,18 г **XI** с 9 мл HJ в 18 мл лед. $CH_3COOH$ (5 час.) дает 0,16 г **I**. Т-ры плавления выше 200° определены на блоке Кофлера. Приведены кривые ИК-спектров **I**, **X** и **XI** и данные УФ-спектров **I**, **IV**, **V**, **VI**, **X** и **XI**. Сообщение I см. РЖХим, 1959, № 2, 4874.

Ю. Берлин

**6Ж365. К получению ангидридов N-ациламинокислот.** Bräuniger H., Mengering S. Beitrag zur Darstellung von N-Acylaminosäureanhydriden. «Pharmaz. Zentralhalle», 1960, 99, № 6, 284—289 (нем.).—Описан синтез ангидридов N-ациламинокислот карбодиимидным методом. 1 моль ациламинокислоты обрабатывают в ацетоне 0,56 моля дициклогексилкарбодиимида. Выпавший осадок отделяют, маточный р-р упаривают и извлекают ангидрид N-ациламинокислоты ацетоном. Получены N-ацилангидриды, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель: карбобензоксиглицинангидрид 55, 120 (из спирта); карбобензоксиаланинангидрид 61,7, 144—146 (из спирта); карбобензоксифенилаланинангидрид 51,7 [отделяют от дициклогексилмочевины (I) абс. спиртом], 123—125; фталилглицилангидрид 83,7 (отделяют от I хлороформом), 242; фталилаланинангидрид 65,1 (отделяют от I хлороформом и затем спиртом), фталилфенилаланинангидрид 78,2 (промывают эфиром), 165—167 (из этилацетата-петр. эф.).

М. Ботвиник

**6Ж366. Некоторые α-аминокислоты, содержащие трифторметильные группы.** Кнунянц И. Л., Чебурков Ю. А. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 8, 1516—1518.—Взаимодействием этилового эфира β,β-дитрифторметилакриловой к-ты (**I**) с этаноламином (**II**) и этилового эфира гексафторвалина (**III**) с окисью этилена получен этиловый эфир N-(β-оксиэтил)-гексафторвалина (**IV**), который может служить исходным в-вом в синтезе физиологически активных соединений. **I** не реагирует с диэтаноламином при 150° в ампуле. 0,103 моля **III**, 100 мл 60%-ной $CH_3COOH$ и 0,216 моля оксиэтилена оставляют на 48 час. (20°), нейтрализуют $Na_2CO_3$, экстрагируют эфиром и разгоняют, получают 6 г **III**, т. кип. 79—82°/21 мм; хлоргидрат, т. пл. 184°, и **IV**, выход 81%, т. кип. 91—91,5°/1 мм, $n^{20}D$ 1,3874, $d_4^{20}$ 1,3805, хлоргидрат, т. пл. 148,5—149° (из этилацетата). К 0,05 молям **I** прибавляют при —60° по каплям 0,0425 моля **II**, перемешивают, доводят т-ру смеси за 1 час до ~20° и получают **IV**, выход 93%, т. кип. 89—95°/1 мм, $n^{20}D$ 1,3879. 0,047 моля **IV**, 0,075 моля $SOCl_2$ в 50 мл абс. $C_6H_6$ кипятят 8 час. $C_6H_6$ отгоняют, остаток обрабатывают водой; экстрагируют эфиром и разгоняют, выход этилового эфира N-(β-хлорэтил)-гексафторвалина (**V**) 77%, т. кип. 82—82,5°/5 мм, $n^{20}D$ 1,3910, $d_4^{20}$ 1,3820, хлоргидрат, т. пл. 129—130° (из этилацетата и $CCl_4$). 1,6 г **V** и 5 мл конц. HCl нагревают при 100° в ампуле до полного растворения, упаривают досуха и получают N-(β-хлорэтил)-гексафторвалин, выход 84%, т. пл. 145—146° (из *н*-октана).

М. Коновалова

**6Ж367. К синтезу пептидов. II. Синтез некоторых новых N-фталильных и N-сукцинильных аминонитрилов и дипептиднитрилов.** Balog A., Vargha J., Balázs I. Adalékok a peptidek szintéziséhez. II. Néhány új *n*-ftalil- és *n*-szukcinil-a- aminosavnitril és dipeptidnitril szintézise. «Studia Univ. Babes — Bolyai. Chem.», 1958, 3, № 4, 175—185 (венг.).—Описан синтез нитрилов N-ацилированных аминокислот и пептидов (о получении N-фталиламинонитрилов см. сообщение I РЖХим, 1959, № 18, 64613). Их получают кипячением бензольной суспензии α-аминонитрилов с хлорангидридами N-фталил (или сукцинил)-α-аминокислот или взаимодействием хлорацыламинонитрила с фталимидом калия. К 2,13 г хлоргидрата D,L-аланиннитрила (I) в 10 мл пиридина добавляют при 0° по каплям 4,06 г фталилхлорида и добавлением воды выделяют фталилаланиннитрил, т. пл. 136—137° (из воды). Смесь 56 г хлорангидрида N-фталилглицина (II) и 2,3 г хлоргидрата аминоацетонитрила (III) в 40 мл бензола кипятят 6 час., выпадает фталилглицилглициннитрил, выход 74%, т. пл. 237—239° (из сп.). Смесь 8,94 г II и 4,26 г I в 80 мл хлороформа кипятят до прекращения выделения HCl и получают фталилглицил-D,L-аланиннитрил, выход 68%, т. пл. 211,5—212,5° (из сп.). Аналогично из 0,05 моля II и 0,05 моля хлоргидрата α-аминоизобутиронитрила (IV) в бензоле получают N-фталилглицил-α-аминоизобутиронитрил, т. пл. 187—188° (из сп.). Из 18,17 г II и 8 г хлоргидрата 1-аминогексагидробензонитрила синтезируют N-фталилглицил-1-аминогексагидробензонитрил, т. пл. 193° (из сп.). Из 2,4 г хлорангидрида N-фталил-D,L-аланина (V) и 1 г III получают N-фталил-D,L-аланилглициннитрил, выход 64%, т. пл. 169—171° (из воды). Из V и 0,84 г IV выделен N-фталил-D,L-аланил-α-аминоизобутиронитрил, т. пл. 141—142° (из сп. и эф.). Из 1,19 г V и 0,6 г 1-аминогексагидробензонитрила синтезируют N-фталил-D,L-аланиламиногексагидробензонитрил, т. пл. 174—176°. Из 7,75 г сукцинилхлорида (VI) и 4,8 г III получают сукцинилглициннитрил, т. пл. 121—121,5° (из бзл.). Нагреванием 5 час. при 130° 7,75 г VI и 6 г IV получают сукциниламиноизобутиронитрил, т. пл. 79—81° (из толуола-петр. эф.). Нагреванием 6 час. при 170° 7,75 г VI и 6,2 г хлоргидрата аминогексагидробензонитрила синтезируют сукциниламиногексагидробензонитрил, т. пл. 87—89°, выход 4,87 г.

А. Ермакова

**6Ж368. Синтез олигопептидов из α-аминоизомасляной кислоты и глицина.** Faust G., Lange H. Synthese von Oligopeptiden aus α-Aminoisobuttersäure und Glycin. «J. prakt. Chem.», 1960, 11, № 3—4, 153—164 (нем.).—Синтезированы различные пептиды из α-аминоизомасляной к-ты (I) и глицина (II). Р-р 1 моля I в 250 мл 4 н. NaOH обрабатывают 1 час 170 г карбобензокси-(кбз)-хлорида, экстрагируют эфиром, водн.

слой подкисляют, выпавшее масло растворяют в этилацетате и упаривают (20°), получают N-кбз-аминоизомасляную к-ту (III), выход 74—76%, т. пл. 78° (из эф.-петр. эф.). К р-ру смешанного ангидрида [из 0,1 моля III в 70 *мл* абс. тетрагидрофурана (ТГФ), 14 *мл* триэтиламина и 9,57 *мл* $ClCOOC_2H_5$] прибавляют при 0° 7,5 *г* II и 4 *г* NaOH в 70 *мл* воды. ТГФ удаляют (20°), а водн. слой экстрагируют эфиром и подкисляют конц. р-ром HCl, выпавшее масло растворяют в этилацетате, упаривают в вакууме и получают N-кбз-аминоизобутирилглицин (IV), выход 75—81%. Гидрированием 1,4 *г* IV над Pd в 60 *мл* $CH_3OH$ и лед. $CH_3COOH$ получают (α-аминоизобутирил)-глицин, выход 97,4% (неочищ.), т. пл. 264° (разл.; из воды-ацетона). Аналогично из 0,1 моля IV в 200 *мл* абс. ТГФ, 14 *мл* триэтиламина, 9,57 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и затем 10,3 *г* I и 4 *г* NaOH в 200 *мл* воды синтезируют (N-кбз-α-аминоизобутирил)-глиц.-α-аминоизомасляную к-ту (V), выход 11,1—12,4% (неочищ.), т. пл. 211—212° (разл.; из воды). Гидрированием над Pd черныо V получают (α-аминоизобутирил)-глиц.-α-аминоизомасляную к-ту, выход 99,6% (неочищ.), т. пл. 182—184° (разл.; из воды-ацетона). Смешанный ангидрид, полученный из 3,79 *г* V, 1,4 *мл* триэтиламина и 0,96 *мл* $ClCOOC_2H_5$ в 100 *мл* ТГФ и 20 *мл* спирта, при 0° добавляют к р-ру 0,75 *г* глицина и 0,4 *г* NaOH в 100 *мл* воды и обрабатывают аналогично IV. Р-р подкисляют 1 н. HCl (по конго), выход (N-кбз-α-аминоизобутирил)-глиц.-(α-аминоизобутирил)-глицина (VI) 78—82% (неочищ.), т. пл. 195—196° (разл.; из воды). Гидрированием над Pd VI получают (α-аминоизобутирил)-глиц.-(α-аминоизобутирил)-глицин, выход 99,5% (неочищ.), т. пл. 150—153° (разл.; из воды-ацетона). К р-ру смешанного ангидрида, из 0,004 моля VI 0,56 *мл* триэтиламина, 0,383 *мл* $ClCOOC_2H_5$ в 100 *мл* абс. ТГФ с 20 *мл* абс. спирта добавляют при —10° р-р 0,412 *г* I и 0,16 *г* NaOH в 100 *мл* воды, обрабатывают аналогично IV, подкисляют 1 н. HCl, получают N-кбз-α-аминоизобутирил-глиц.-α- аминоизобутирил-глиц. -α-аминоизомасляную к-ту (VII), выход 5,3—6,3% (неочищ.), т. пл. 184—186° (разл.; из воды). К р-ру 0,01 моля VI в 200 *мл* $CH_2Cl_2$ добавляют бензиловый эфир I (из 0,014 моля хлоргидрата) и 1,056 *г* дициклогексилкарбодиимида, оставляют на 3—4 дня (20°), фильтрат упаривают досуха в вакууме, остаток обрабатывают этилацетатом и получают бензиловый эфир VII, выход 72—77%, т. пл. 177—179° (разл.; из этилацетата). Гидрированием над Pd-черныо 1 *г* бензилового эфира VII получают моногидрат α-аминоизобутирил-глиц.-(α-аминоизобутирил)-глиц.-α-аминоизомасляной к-ты, выход 97,7% (неочищ.), т. пл. 172—174° (разл.; из водн. ацетона). При обработке 45 мин. 2,04 *г* бензилового эфира VII 2,54 *мл* HBr (лед. $CH_3COOH$) получают бромгидрат бензилового эфира VII. К р-ру 3,34 ммоля кбз-глицина в 50 *мл* абс. ТГФ добавляют бромгидрат бензилового эфира VII (из 2,04 *г* бензилового эфира VII) и 1,4 *мл* триэтиламина. При сильном перемешивании и охлаждении до —15° за 1 час прибавляют 0,31 *мл* $POCl_3$ в 10 *мл* ТГФ. После добавления 10 *мл* воды удаляют ТГФ (20°), к выпавшему маслу прибавляют 10 *мл* воды и экстрагируют этилацетатом. При упаривании в вакууме экстракта получают бензиловый эфир N-кбз-глиц.-α-аминоизобутирил-глиц.-(α-аминоизобутирил)-глиц.-α-аминоизомасляной к-ты (VIII), выход 32—34%, т. пл. 158—159° (разл.; из этилацетата-петр. эф.). Гидрированием над Pd-черныо VIII получают глиц.-(α-аминоизобутирил)-глиц.-(α-аминоизобутирил)-глиц.-α-аминоизомасляную к-ту, выход 94,7% (неочищ.), т. пл. 158—163° (разл.; из водн. ацетона). К р-ру 0,01 моля III, 1,876 *г* хлоргидрата бензилового эфира глицина и 4,2 *мл* триэтиламина при —15° за 1 час добавляют 0,92 *мл* $POCl_3$ в 20 *мл* абс. ТГФ, далее обрабатывают аналогично VIII, выход бензилового эфира N-кбз-α-аминоизобутирил-глицина (IX), 78—83%, т. пл. 91—92° (разл.; из этилацетата-петр. эф.). Аналогично из 0,01 моля IX (пептид), 2,295 *г* хлоргидрата бензилового эфира I, 4,2 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 50 *мл* ТГФ при —15° и сильном перемешивании 0,92 *мл* $POCl_3$ в 20 *мл* ТГФ синтезируют бензиловый эфир N-кбз.-α-аминоизобутирил-глиц.-α-аминоизомасляной к-ты (X), выход 60—74%, т. пл. 126—127° (разл.; из этилацетата-петр. эф.), из 1,25 ммолей X (пептид), 0,26 *г* хлоргидрата бензилового эфира II и 0,5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 50 *мл* абс. ТГФ и 10 *мл* абс. спирта и 0,12 *мл* $POCl_3$ в 10 *мл* абс. ТГФ получают бензиловый эфир N-кбз-α-аминоизобутирил глиц.-(α-аминоизобутирил)-глицина, выход 32—36%, т. пл. 94—96° (разл.; из этилацетата-петр. эф.). Методом смешанных ангидридов с $ClCOOC_2H_5$ получают N-кбз-глиц.-глицин с выходом 65—68%, т. пл. 178°. Из 0,032 моля III в 100 *мл* ТГФ, 4,3 *мл* триэтиламина, 3,08 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и 3,34 г I, 1,3 *г* NaOH в 80 *мл* воды. Аналогично IV получают (N-кбз-α-аминоизобутирил)-α-аминоизомасляную к-ту, выход 9,3%, т. пл. 158,5—160° (разл.; из этилацетат-петр. эф.).

М. Коновалова

**6Ж369. О защите имидазольного ядра при синтезе гистидил-пептидов с последовательностью С-конечной цепи ангиотензина.** Bricas Evanghélos, Nicot-Gutton Claude. Sur la protection du noyau imidazole pendant la synthèse des histidylpeptides de la séquence C-terminale d'une angiotensine. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 3, 466—472 (франц.).—Синтезирован метиловый эфир (МЭ) L-вал.-$N^{им}$-бензил-L-гис.-L-прол.-L-фенилаланина (I) (производное С-конечного тетрапептида ангиотензина) по схеме: L-гистидин превращают в N-карбобензокси (кбз)-$N^{им}$-бензил-L-гистидин (II); из кбз-L-пролина и хлоргидрата МЭ L-фенилаланина методом смешанных ангидридов получают МЭ N-кбз-L-прол.-L-фенилаланина (III), действием HBr/лед. $CH_3COOH$ его превращают в МЭ L-прол.-L-фенилаланина (IV). Из IV и II *о*-фенилхлорфосфитным методом синтезируют МЭ N-кбз-$N^{им}$-бензил-L-гис.-L-прол.-L-фенилаланина (V), который превращают в МЭ $N^{им}$-бензил-L-гис.-L-прол.-L-фенилаланина (VI). Из N-кбз-L-валина и VI методом смешанных ангидридов получают МЭ N-кбз-L-вал.-$N^{им}$-бензил-L-гис.-L-прол.-L-фенилаланина (VII) и из него дибромгидрат I. При бензилировании L- и D-гистидина в жидком $NH_3$ получают $N^{им}$-бензил-L-гистидин (L-VIII), т. пл. 248,5°, $[\alpha]^{30}D$ $+11 \pm 0{,}7°$ (*с* 2; вода + 1 *экв* HCl); $N^{им}$-бензил-D-гистидин (D-VIII), $[\alpha]^{20}D$ $-10{,}9 \pm 0{,}7°$, N-бензил-$N^{им}$-бензил-L-гистидин, $[\alpha]^{20}D$ $+17{,}5 \pm 1°$ (*с* 2; вода + + 1 *экв* HCl). При гидрировании L-VIII над Pd-черныо при 20° в 1 *М* р-ре HCl в $CH_3OH$ за 7 час. гидрогенолиз проходит частично, при 37°; в р-ре 80% $CH_3COOH$ гидрогенолиз заканчивается за 10 час., а при 50° в р-ре 80%-ной $CH_3COOH$ с 1 *экв* HCl за 4,5 часа. Гидрирование L-VIII над 5%-ным Pd/C проходит при 23° за 12 час. на 60% и за 24 часа на 100%. Из 0,03 моля L-VIII в 30 *мл* 1 н. $Na_2CO_3$ и 5,1 *мл* кбз-хлорида получают II, выход 85%, т. пл. 214—215° (из $C_4H_9OH$ + + пиридин), $[\alpha]^{20}D$ $-17{,}6 \pm 0{,}5°$ (*с* 2; 1 н. HCl), $[\alpha]^{21}D$ $+8{,}1 \pm 0{,}5°$ (*с* 5; лед. $CH_3COOH$) Na соль II трудно растворима в воде. К смеси этилового эфира (ЭЭ) глицина (из 2 ммолей хлоргидрата), 4 *мл* диэтилфосфита, 2 ммолей $(C_2H_5)_3N$ и 0,25 *мл* *о*-фениленхлорфосфита, нагретой 5 мин. до ~100°, прибавляют, 1,8 ммоля II несколькими порциями и продолжают нагревание 30 мин. Затем смесь выливают в 100 *мл* воды (0°), доводят 2 н. $Na_2CO_3$ до pH 7 и осадок экстрагируют этилацетатом. Выход ЭЭ N-кбз-$N^{им}$бензил-L-гис.-глицина 79%, т. пл. 121—122,5° (из этилацетата). Аналогично получают МЭ N-кбз-$N^{им}$ бензил-L-гис.-глицина, выход 61%, т. пл. 109—110° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ $-3 \pm$ $\pm 0{,}5°$ [*с* 1,6; диметилформамид (ДМФА)]. Р-р 1,3 ммоля ЭЭ N-кбз-$N^{им}$-бензил-L-гис.-глицина в 5 *мл* $CH_3OH$ гидролизуют 75 мин. 0,9 *мл* 1,8 н. р-ра $Na_2CO_3$, выход N-кбз-$N^{им}$-бензил-L-гис.-глицина (IX) 82%, т. пл. 216—217,5° (разл.; из пиридина), $[\alpha]^{21}D$ $-5{,}7 \pm 1°$ (*с* 1,9;

лед. $CH_3COOH$). 0,8 ммоля IX в 5 *мл* 80%-ной $CH_3CO$-$OH$ (*с* 1 *экв*; HCl) гидрируют над Pd-чернью 2 часа при 20° и 4,5 часа при 50°. Фильтрат упаривают, остаток растворяют в воде и спиртом высаживают хлоргидрат L-гис.-глицина, выход 70%. При гидрировании 0,7 ммоля IX в 5 *мл* 80%-ной $CH_3COOH$ (*с* 1 *экв*: HCl) над Pd/C, выход полугидрата хлоргидрата L-гис.-глицина 65%, т. пл. 217,5—218° (разл.), $[\alpha]^{22}D$ —31,5 ± 2° (*с* 1,02; вода). Выход III (из N-кбз-L-пролина и МЭ L-фенилаланина) 81%, т. пл. 67—68,5° (из этилацетата-гексана), $[\alpha]^{18}D$ —27 ± 0,5° (*с* 4,85; ДМФА). Из р-ра 5 ммолей III в 4,5 *мл* 3,5 н. HBr в лед. $CH_3COOH$ после 30 мин. стояния эфиром высаживают бромгидрат IV, выход 78%, т. пл. 169,5—170,5° (из $CH_3OH$-эф.), $[\alpha]^{19}D$ —3,7 ± 1° (*с* 2,08; вода). К суспензии 10 ммолей бромгидрата IV в 10 *мл* диэтилфосфита прибавляют при 0° 20 ммолей $(C_2H_5)_3N$, затем 10 ммолей *о*-фенилхлорфосфита. Смесь нагревают 5 мин. при ~100° и добавляют 10 ммолей II. Нагревают еще 45 мин. и обрабатывают на холоду гексаном. Осадок растворяют в смеси этилацетат-вода, и доводят pH р-ра до 7. Органич. слой упаривают и обработкой смесью бензол + + гексан получают V, выход 72%, т. пл. 71° (из бзл.-гексан), $[\alpha]^{19}D$ —27 ± 0,5° (*с* 2,7; ДМФА). Из V аналогично III получают дибромгидрат **VI**, выход 94%, т. пл. 199—201° (разл.; из $CH_3OH$-эф.), $[\alpha]^{21}D$ —23,3 ± 1° (*с* 2,9; вода). К р-ру 3 ммолей N-кбз-L-валина в тетрагидрофуране (ТГФ) с 0,43 *мл* $(C_2H_5)_3N$ прибавляют 3 ммоля $(CH_3)_2CHCH_2OCOCl$, через 10 мин. (—5°) вносят р-р VI в ТГФ [из 3 ммолей дибромгидрата VI и 6 ммолей $(C_2H_5)_3N$], перемешивают 3 часа и нагревают 5 мин. при 50°. Смесь упаривают, остаток растворяют в этилацетате, промывают, упаривают и получают VII, выход 82,5%, т. пл. 78° (из бзл.-гексана), $[\alpha]^{22}D$ —32,2 ± 2° (*с* 1,04; ДМФА). Из VII аналогично III выделяют дибромгидрат I, выход 81%, т. пл. 153—157° (из $CH_3OH$-ацетон-эф.), $[\alpha]^{20}D$ —30,4 ± 1° (*с* 2,4; вода). К р-ру МЭ L-лейцина (из хлоргидрата) в 5 *мл* пиридина прибавляют при —10° 1,5 ммоля $PCl_3$ в 10 *мл* пиридина и через 30 мин. (20°) вносят 2,75 ммоля II. Смесь нагревают 3 часа (~100°), упаривают, остаток обрабатывают при 40° водн. этилацетатом и получают МЭ N-кбз-$N^{им}$-бензил-L-гис.-L-лейцина, выход 79%, т. пл. 113—113,5° (из $CH_3OH$-вода), $[\alpha]^{20}D$ —13,6 ± 0,75° (*с* 3,2; $CH_3COOH$). Проведены хроматографич. и электрофоретич. исследования некоторых производных гистидина.

М. Коновалова

**6Ж370. Аминокислоты и пептиды. XIV. Дальнейшее изучение синтеза пептидов аспарагиновой кислоты.** Bryant P. M., Miss Moore R. H., Pimlott P. J., Miss Yang. Aminoacids and peptides. Part XIV. Further studies on the synthesis of aspartyl-peptides, «J. Chem. Soc.», 1959, Dec., 3868—3873 (англ.).—Описан синтез пептидов L-аспарагиновой к-ты (I): α-L-аспарагил-L-лейцина (II), α-L- и β-L-аспарагил- L-аспарагиновой к-ты (III и IV), α-L- и β-L-аспарагил-L-глутаминовой к-ты (V и VI). Предложен метод получения α-бензилового эфира I (Iа) расщеплением дибензилового эфира I (Iб) с помощью HJ с лед. $CH_3COOH$. Из Iа или β-бензилового эфира I (Iв) и бензилового эфира ε-карбобензокси (кбз)-L-лизина (**VII**) получены соответственно дибензиловые эфиры α-(кбз-α-L-аспарагил) и α-(кбз-β-L-аспарагил)-ε-кбз-L-лизина (**VIII и IX**). К 4,5 *г* Iб в 250 *мл* водн. ацетона (1 : 4) добавляют (30 мин.) 0,255 *г* LiOH в 10 *мл* воды, ацетон удаляют (<40°), р-р обрабатывают $(C_2H_5)_2O$, водн. слой подкисляют 6 н. HCl и выделяют Iв, выход 70%, т. пл. 107—109° (из бзл.), $[\alpha]^{17}D$ +13,1° (*с* 10; лед. $CH_3COOH$). К 5,34 *г* Iв и 2,1 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 30 *мл* $C_6H_5CH_3$ и 10 *мл* $CHCl_3$ (—5°) добавляют 2 *мл* $ClCO_2C_4H_9$-*втор* (X) и через 5 мин. 7,07 *г* охлажд. р-ра *п*-толуолсульфоната бензилового эфира L-лейцина и 2,4 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 5 *мл* $C_6H_5CH_3$ и 15 *мл* $CHCl_3$. Через 12 час. реакционную смесь упаривают в вакууме и получают дибензиловый эфир кбз-**II** (**IIа**), выход 43,5%, т. пл. 69,5—70° (из эф.-петр.; водн. сп.), $[\alpha]^{19}D$ —22,5° (*с* 1,38; ацетон), $[\alpha]^{19}D$ —29,8° (*с* 1,41; сп). **IIа** получают из 2,36 *г* хлоргидрата бензилового эфира L-лейцина и 1,6 *мл* $(C_2H_5)_3$-N в 20 *мл* диэтилфосфита и 0,54 *мл* этиленхлорфосфита и 2,14 **Iв** в 5 *мл* диэтилфосфита, выход 49%. Гидрированием **IIа** над Pd-чернью в водн. спирте (содержащем $CH_3COOH$) приходят к II, перекристаллизованный из ацетона, $[\alpha]^{17}D$ —10,6° (*с* 3,3; вода), $[\alpha]^{17}D$ —9,7° (*с* 3,42; 0,1 н. HCl). К 0,89 *г* кбз-**Iв** в 5 *мл* $CH_2Cl_2$ и 1,21 *г* *п*-толуолсульфоната дибензилового эфира L-аспарагиновой к-ты (**Iг**) и 0,33 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 5 *мл* $CH_2Cl_2$ добавляют 0,57 *г* дициклогексилкарбодиимида в 20 *мл* $CH_2Cl_2$ и перемешивают 6 час., добавляют несколько капель лед. $CH_3COOH$, фильтрат упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 100 *мл* этилацетата, р-ритель удаляют и выделяют трибензиловый эфир кбз-III (**IIIа**), выход 81%, т. пл. 108,5—109,5° (из абс. сп.), $[\alpha]^{16}D$ +23,1° (*с* 5; хлф.), $[\alpha]^{16}D$ —6,1° (*с* 5,06; ацетон). **IIIа** гидрируют над Pd-чернью. Последовательной обработкой остатка (после упаривания) диметилформамидом и абс. спиртом выделяют **III**, $[\alpha]^{20}D$ +16,8° (*с* 5; вода); $[\alpha]^{20}D$ +8,4° (*с* 5; 0,5 н. HCl). Аналогично IIIа получают трибензиловые эфиры **IV** (**IVа**), **V** (**Vа**) и **VI** (**VIа**). Здесь и далее приведены выход в %, т. пл. в °С и $[\alpha]D$ для: **IVа**, 83, 121,5—123 (из водн. сп.), $[\alpha]^{16}D$ +25,2° (*с* 5; хлф.), $[\alpha]^{16}D$ —5,7° (*с* 5; ацетон); **Vа**, 78, 99—100 (из абс. сп.), $[\alpha]^{16}D$ +12,5° (*с* 5,72; хлф.), $[\alpha]^{15}D$ —10,5° (*с* 5,25; ацетон); **VIа**, 87, 111,5—112,5 (из абс. сп., $[\alpha]^{15}D$ +10,7° (*с* 5; хлф.), $[\alpha]^{15}D$ —10,8° (*с* 5,25; ацетон). Аналогично III гидрированием в водн. $CH_3OH$ соответствующих эфиров (**IVа, Vа, VIа**) получают дипептиды, для которых здесь и далее приведены выход в %, т. пл. в °С, $[\alpha]^{18}D$: **IV**, 97, —, +4,8° (*с* 5; вода) +18,2° (*с* 5; 0,5 н. HCl); **V**, 85, 145—150° +6,3; (*с* 5; вода), +4,6° (*с* 5; 0,5 н. HCl); **VI**, 79, —, —10,5° (*с* 5,25; вода), +5,5° (*с* 5,05; 0,5 н. HCl). 9,9 *г* **Iг** в 60 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 8 *мл* HJ нагревают 29 час. при 45°, р-ритель удаляют в вакууме, остаток обрабатывают $C_6H_6$, смесь упаривают и добавляют абс. спирт и $(C_2H_5)_3N$, при охлаждении выделяют **Iа**, выход 50%, т. пл. 174—175° (из воды), $[\alpha]^{18}D$ —15,4° (*с* 5; 1 н. HCl). Из 0,77 **Iа** и 0,6 *г* $ClCO_2CH_2C_6H_5$ получают α-бензиловый эфир кбз.-I (**Iд**) извлекают в этилацетат, выход 70%, т. пл. 84—85° (из $C_6H_5CH_3$), $[\alpha]^{18}D$ —9,7° (*с* 5,59; $CH_3COOH$), $[\alpha]^{17}D$ +8,8° (*с* 5; хлф.), $[\alpha]^{17}D$ —14,8° (*с* 5; ацетон). При обработке $(CH_3CO)_2O$ и затем петр. эф. **Iд** выпадает ангидрид α-O-бензил-N-кбз-β-L-аспарагиновой к-ты (XI), т. пл. 120—121° (из $C_6H_5CH_3$), $[\alpha]^{17}D$ +20,9° (*с* 5; хлф.), $[\alpha]^{17}D$ —9,8° (*с* 5; водн. $CH_3COOH$) $[\alpha]^{17}D$ —14,9° (*с* 5,0; водн. ацетон). К 0,89 *г* **Iв** и 0,34 *мл* 1-этилпиперидина в безводн. тетрагидрофуране (ТГФ) добавляют (0°) 0,24 *мл* $ClCO_2C_2H_5$ и через 15 мин. 0,45 *г* *п*-нитротиофенола в ТГФ, через 4 часа р-ритель удаляют в вакууме, остаток обрабатывают водой при 5° и получают β-бензиловый эфир α-(*п*-нитрофенил-α-тиоловый эфир)-L-аспарагиновой к-ты (**XII**) с выходом 81%. К 0,84 *г* **XII** в 10 *мл* безводн. ТГФ добавляют 0,7 *г* хлоргидрата **VII** (**VIIа**) и 0,24 *мл* 1-этилпиперидина и нагревают 2 часа, р-ритель удаляют в вакууме, остаток обрабатывают $CHCl_3$ и вновь упаривают, выход **VIII** 60%, т. пл. 116—117° (из ацетона-эф.). **VIII** (с выходом 61%) также получают методом смешанных ангидридов из 2,55 *г* **Iв**, 1 *г* **X** и 2,9 *г* **VIIа**, $[\alpha]^{17}D$ —4,6° (*с* 3,5; диоксан). Аналогично **VIII** (двумя способами) синтезируют **IX**, выход 75 и 60% соответственно, т. пл. 153,5—154° (из ацетона-диизопропилового эфира), $[\alpha]^{17}D$ —4,1° (*с* 2,93; диоксан). Указаны условия цветных р-ций с нингидрином и результаты биуретовых р-ций для **II—VI**, а также для α- и β-аспарагил-L-валина и L-тирозина. Приведены данные электрофоретич. исследования **III—VI**, величины $R_f$ для **II—VI** и данные ИК-спектра для **XI**. Сообщение XIII см. РЖХим, 1960, № 7, 26808.

Е. Левин

**6Ж371. Труды симпозиума по методам синтеза пептидов.** «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1959 **24**, Spec. issue, 6—14, 15—25, 39—45, 54—59, 60—74, 95—106, 107—110, 114—117, 120—137, 143—146, 159—160, Diskuss., 26—38, 26—38, 46—53, 54—59, 60—74, 111—113, 111—113, 114—117, 138—142, 147, 159—160 (нем.).—Обзорные доклады (Прага, сентябрь 1958 г.).

Активирование карбоксильной группы для синтеза пептидов. Wieland Th. Библ. 62 назв.

Методы образования пептидных связей, основанные на активировании аминогрупп. Goldschmidt, St. Библ. 22 назв.

Рацемизация в синтезе пептидов. Young G. T. Библ. 21 назв.

Синтез оптически активных пептидов из рацемич. эфиров аминокислот. Ботвиник М. М. Библ. 17 назв.

Группировки защищающие аминогруппы. Wünsch E. Библ. 120 назв.

Специальные проблемы в синтезе пептидов из диаминомонокарбоновых и моноаминодикарбоновых кислот. Rudinger J. Библ. 126 назв.

Внутримолекулярное транспептидирование пептидов аспарагиновой и глутаминовой кислот. Medzihradszky K. Библ. 11 назв.

Синтезы пептидов, содержащих цистеин; специальная проблема. Young G. T. Библ. 28 назв.

Пептиды оксиаминокислот; специальная проблема. Brenner M., Hartmann A. Библ. 109 назв.

О пептидах, содержащих остатки α-замещенных α-аминокислот. Шемякин М. М. Библ. 10 назв.

Специальная проблема синтеза циклических пептидов. Rothe M. Библ. 50 назв.

**6Ж372. Синтез аминокислотных производных ряда аденозин-2′-фосфорной кислоты.** Швачкин Ю. П., Сырцова Л. А., Прокофьев М. А. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 8, 2462—2466.—Осуществлен синтез этилового эфира N-R-глицина (I) и метиловых эфиров N-R-валина (II), N-R-фенилаланина III и N-R-фал. глицина (IV), где R = —(3′,5′-диацетиладенозин-2′-бензилфосфо)—. I—IV легко гидролизуются в щел. среде; кислотный гидролиз протекает значительно медленнее; по мнению авторов, это объясняется быстрым отщеплением O-ацетильных групп при щел. гидролизе, что создает возможность дальнейшего гидролиза фосфоамидной связи через образование аденозин-2′,3′-циклофосфатной структуры. 0,14 ммоля 3,5-диацетиладенозин-2′-бензилфосфита (V) (РЖХим, 1957, № 19, 63670) в 1 *мл* сухого $CH_3CN$, 5 *мл* $CCl_4$ и 0,5 ммоля этилового эфира глицина в 1 *мл* сухого $CCl_4$ оставляют на 12 час. при 20°, р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в 35 *мл* $CHCl_3$, р-р промывают 0,05 н. HCl и насыщ. р-ром $NaHCO_3$, упаривают до малого объема в вакууме и I высаживают петр. эфиром, выход 49%, т. пл. 35°. Аналогично получают: II из 0,14 ммоля V и 0.4 ммоля метилового эфира валина, выход 38%, т. пл. 77°; III из 0,2 ммоля V и 3 ммолей метилового эфира фенилаланина, выход 85%, т. пл. 73°, и IV из 0,24 ммоля V и 0,9 ммоля метилового эфира фалглицина, выход 71%, т. пл. 108°. 5 *мг* I, III и IV в 0,2 *мл* спирта в 0,4 *мл* 0,1 н. $H_2SO_4$, гидролизуют при 37°, за ходом гидролиза следят, хроматографируя на бумаге пробы, периодически отбираемые из гидролизата. К 5 *мг* II—IV в 0,2 *мл* спирта прибавляют 0,5 *мл* 0,1 н. NaOH в опыте с II, 0,4 *мл* 1 н. NaOH в случае III и 0,5 *мл* 1 н. NaOH в случае IV; гидролиз проводят аналогично кислотному. I—IV охарактеризованы хроматографически и спектрально. А. Богданов

**6Ж373. Пиримидиновые нуклеозиды. VI. Нитрование нуклеозидов.** Wempen Iris, Doerr Iris L., Kaplan Louis, Fox Jack J. Pyrimidine nucleosides. VI. Nitration of nucleosides. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 7, 1624—1629 (англ.).—При нитровании уридина (I) (Levene P. A., La Forge F. B., Ber., 1912, 45, 608) наряду с нитрованием пиримидинового цикла происходит окисление C′ — 5 углеродного атома рибозы до карбоксильной группы. Структуру полученного 5-нитро-1(β-D-рибозилуроновая к-та)-урацила (II) доказывают синтезом ряда его производных, периодатным титрованием и исследованием УФ-спектров. Чтобы избежать окисления C′ — 5 в I, предлагают нитровать 1-β-D-(2,3,5-три-O)-3,5-(динитробензоил)-уридин (III) с последующим деацилированием, восстановлением 5-нитроурациловых нуклеозидов получают соответствующие 5-аминопроизводные. Показано, что в II и 5′-дезокси-5′-фторуридине гликозидная связь устойчива к нуклеозидазе *E. coli*, а в 5′-дезоксиуридине (IV) — расщепляется, установлена некоторая структурная специфичность дезаминазы *E. coli*. Р-р 0,165 моля I в 288 *мл* $HNO_3$ (конц. $HNO_3$ и вода; 1 : 1) выпаривают досуха и получают II, выход 59%, т. пл. 229—231° (из воды), $[\alpha]^{26}D$ —31° (*c* 0,92; вода). 0,003 моля II в 30 *мл* бутанола, насыщают HCl, кипятят один час и выделяют 5′-бутиловый эфир-II (Va), выход 86%, т. пл. 189—190° (из воды), $[\alpha]^{26}D$ —20° (*c* 0,49; вода). Аналогично Va из 0,065 моля II получают 5′-изопропиловый эфир-II (Vб) с выходом 93%, т. пл. 240—241° (разл.; из воды), $[\alpha]^{24}D$ —31° (*c* 0,57; диоксан). 0,0033 моля Vб в 30 *мл* сухого ацетона, содержащего 2 *г* $CuSO_4$ и 2 капли конц. $H_2SO_4$, встряхивают при ~20° 72 часа, фильтруют и упаривают, выход 5-нитро-1-(2′,3′-изопропилиден-β-D-рибозилуроновая к-та изопропиловый эфир)-урацила 78%, т. пл. 188—190° (из воды), $[\alpha]^{24}D$ —109° (*c* 0,51; диоксан). 0,00166 моля II в 20 *мл* воды гидрируют над Pd/C. Фильтрат упаривают и обрабатывают остаток спиртом; выход 5-амино-1-(β-D-рибозилуроновая к-та)-урацила 92%, т. пл. 149° (разл.). Аналогично II восстанавливают 2 *г* Va до 5-амино-1-(β-D-рибозилуроновая к-та бутиловый эфир)-урацила; выход 56%, т. пл. 187—189° (из воды), $[\alpha]^{25}D$ —16° (*c* 0,97; вода). 10 *г* I в 400 *мл* пиридина обрабатывают 31,1 *г* 3,5-динитробензоилхлорида до растворения, нагревают до 50° 50 час., р-р упаривают и сироп выливают в 2 *л* воды и осадок экстрагируют после промывки водой, спиртом, выход III 93%; т. пл. 233—239°. 0,0376 моля III добавляют к 123 *мл* 50% смеси (объемн.) конц. $H_2SO_4$ и $HNO_3$ (*d* 1,5), через 30 мин. р-р выливают в лед, осадок промывают водой, спиртом и эфиром, выход 5-нитро-III (VI) 71%, т. пл. 155°. К 0,0265 моля VI в 1 *л* спирта добавляют при кипении $C_2H_5ONa$ 250 *мл* спирта, 0,53 моля Na, кипятят смесь 3 часа, осадок растирают со спиртом и промывают эфиром; выход сырой Na-соли 5-нитроуридина (VII) 85%, VII суспендируют в 150 *мл* спирта и при 70° обрабатывают 0,8 *мл* конц. $H_2SO_4$ до pH 3 и фильтрат сгущают, выход 5-нитро-I (VIII) 46%, т. пл. 188—190°, $[\alpha]^{24}D$ —45° (*c* 0,53; диоксан), —18° (*c* 1; вода). 0,0035 моля VIII гидрируют над 5% Pd/C и получают 5-амино-I (IX), выход 0,2 *г*, т. пл. 202—204° (разл.; из спирта-вода; 35 : 1,5). 0,5 *г* VIII гидрируют над 5% Pd/C, упаривают до половины объема и насыщают HCl; выход хлоргидрата IX 59%, т. пл. 220° (разл.), $[\alpha]^{24}D$ +2° (*c* 1,74; вода). 1 *г* VIII, 1,3 *г* безводн. $CuSO_4$ в 30 *мл* сухого ацетона с 3 каплями конц. $H_2SO_4$ встряхивают 10 час. при ~20°, фильтрат доводят до pH 5, фильтруют и сгущают, выход 5-нитро-1-(2, 3-изопропилиден-β-D-рибофуранозил)-урацила 56%, т. пл. 207—208° (из воды), $[\alpha]^{24}D$ —64° (*c* 0,71; диоксан). К р-ру 0,94 *г* 5′-дезокси-5-йод-2′,3′-изопропилиденуридина в 25 *мл* $CH_3OH$ добавляют 1 *мл* бутиламина, гидрируют над 0,5 *г* 5% Pd/C, упаривают до сиропа, кипятят 10 мин. с 10 *мл* HCl, нейтрализуют аммиаком, упаривают, извлекают ацетоном и упаривают со спиртом, выход IV 75%, т. пл. 174—176° (из спирта), $[\alpha]^{26}D$ +11° (*c* 0,57; вода). Сообщение V см. РЖХим, 1960, № 22, 88765. Н. Соколова

**6Ж374. Дезоксинуклеозиды и аналогичные соединения. Часть IX. Синтез 3′-дезоксиаденозина.** Todd Alexander, Ulbricht T. L. V. Deoxynucleosides

and related compounds. Part IX. **A synthesis of 3′-deoxyadenosine.** «J. Chem. Soc.», 1960, **Aug.**, 3275—3277 (англ.).— Предложен метод синтеза 3′-дезоксиаденозина (I) восстановлением 3′-дезокси-3′-йодаденозина (**II**). II получают действием NaJ на 3′-O-*n*-нитробензолсульфаденозин (III). **Попытки получить аналогичным** образом 2′-дезокси-2′-галоидаденозин для синтеза 2′-дезоксиаденозина оказались неудачными. 2′-O-*n*-толуолсульфаденозин (**IV**) не реагирует с NaJ, при т-ре ниже т-ры разложения **IV**, длительное нагревание 2′-O-*n*-нитробензолсульфаденозина (**V**) с NaJ или с LiBr также приводит к разложению **V.** 3,5 *г* *n*-толуолсульфохлорида оставляют на 48 час. при 0° с 5 *г* 5′-O-ацетиладенозина (VI) в 150 *мл* пиридина, прибавляют 25 *мл* воды и 200 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$, экстрагируют $CHCl_3$, упаривают в вакууме, остаток дважды упаривают со смесью 20 *мл* $CHCl_3$ и 5 *мл* толуола, сушат при 50°/0,1 *мм*, растворяют в 80 *мл* $CH_3OH$, прибавляют при 0° 80 *мл* насыщ. р-ра $NH_3$ в $CH_3OH$ и через 21 час (0°) упаривают в вакууме; к остатку прибавляют воду, экстрагируют этилацетатом, экстракт упаривают в вакууме, остаток растворяют в $(CH_3)_2$-CHOH и высаживают **IV** бензолом, выход 0,8 *г*, т. пл. 224°. 1,65 *г* *n*-нитробензолсульфохлорида и 2 *г* **VI** в 60 *мл* пиридина оставляют на 6 суток при 0° и затем на 2 суток при 20°, прибавляют 10 *мл* воды и 50 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$, экстрагируют $CHCl_3$, упаривают, остаток дважды упаривают со смесью 50 *мл* $C_2H_5OH$ и 10 *мл* толуола, растворяют в 40 *мл* $CH_3OH$, прибавляют (0°) 30 *мл* насыщ. р-р $NH_3$ в $CH_3OH$, через 7 час. (0°) упаривают в вакууме из остатка **и выделяют V**, выход 0,825 *г*, т. пл. 215° (разл.; из изопропанола), **и III**, выход 0,4 *г*, т. пл. 174° (разл.). 0,214 *г* **III** нагревают 5 час. при 115° с 0,145 *г* NaJ в 4 *мл* ацетонилацетона, фильтрат упаривают при 50°/0,5 *мм;* остаток фракционируют противоточным распределением (этилацетат-вода, объем фазы 20,5 *мл*, 92 переноса), р-ры из ячеек 34–70 упаривают, выход II 31 *мг*, т. пл. 186—188° (разл.; из воды). 74 *мг* II и 20 *мг* $CH_3COONa$ в 25 *мл* воды гидрируют над 10%-ным Pd/C, фильтрат упаривают, I высаживают спиртом, т. пл. 212° (из изопропанола). I—III и V охарактеризованы хроматографически, для III и V приведены спектры поглощения в ИК-области, для I — λ(макс.), λ(мин.) и ε-спектра поглощения в УФ-области. Сообщение VIII см. РЖХим, 1959, № 19, 68082. А. Богданов

6Ж375. **N-пурил-(6)-производные биогенных аминов и аминокислот.** Lettré Hans, Ballweg Hubert. N-Puryl-(6)-Derivate von biogenen Aminen und Aminosäuren. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, **633**, № 1-3 (нем.).— Для исследования противораковой активности синтезированы производные по $NH_2$-группе триптамина (I), гистамина (II), серотонина (III), норадреналина (IV), тирамина (V), мецкалина (VI), DL-триптофана (VII), DL-гистидина (VIII), (тиенил-(2))-аланина (IX). DL-фенилаланина (X) с N-пурилом-6 (соответственно XI—XX). Из 2,6,8-трихлорпурина (XXI) с аминами получают их 2,6-дихлор-N-пурил-(6)-производные, которые гидрированием переводят в N-пурил-(6)-производные. Лизин (XXII) и орнитин (XXIII) реагируют с 6-хлорпурином (XXIV) по ε-$NH_2$ и по δ-$NH_2$-группам, образуя DL-α-амино-ε-(пурил-6-амино)-капроновую (**XXV**) и DL-α-амино-δ-(пурил-(6)-амино)-валериановую (**XXVI**) к-ты. XXV получена также р-цией **XXIV** с лизиновым ангидридом (XXVII) с последующим гидролизом. 1,5 *г* XXI и 5 *г* этиламина кипятят 5 час., упаривают, растворяют в воде, добавляют HCl до pH 7 и получают 6-этиламино-2,8-дихлорпурин (XXVIII), выход 90%, т. пл. 264° (сп. + вода; лед. $CH_3COOH$). 1 *г* **XXI** с 1 *г* бензиламина кипятят 30 мин. в 20 *мл* *н*-бутанола и получают 6-бензиламино-2,8-дихлорпурин (XXIX), выход 91%, т. пл. 220—221° (из $CH_3COOH$). 1 *г* **XXI** кипятят 20—25 мин. с $NaOC_4H_9$-*н* (из 105 *мг* Na) в 15 *мл* *н*-$C_4H_9OH$, упаривают, экстрагируют в эфир и получают 6-бутилокси-2,8-дихлорпурин (**XXX**), выход 89%, т. пл. 134—135° (сп.+ вода или $CH_3COOH$ + вода). 350 *мг* **XXI** и 0,5 *г* **I** кипятят 45 мин. в 20 *мл* *н*-$C_4H_9OH$, упаривают до 1/3 объема и получают 6-[β-(индолил-3)-этиламино]-2,8-дихлорпурин (**XXXI**), выход 75%, т. пл. 145—146° (сп. + вода). Из **XXI** и **II** (по 0,5 *г*) аналогично получен 6-[β-(имидазолил-(4)-этиламино)]-2,8-дихлорпурин (**XXXII**), выход 42%, т. пл. 165° ($NH_4OH$ + + $CH_3COOH$). 6-амино-2,8-дихлорпурин или 6-окси-2,8-дихлорпурин (по 1 *г*) гидрируют в 30 *мл* лед. $CH_3$-COOH над Pd/C (7,5%) при 40—50°, фильтруют, упаривают, нейтрализуют 2 н. р-ром $Na_2CO_3$ и получают аденин, соответственно гипоксантин, выход 80—85%. 1 *г* **XXVIII** в 50 *мл* лед. $CH_3COOH$ гидрируют 24 часа, фильтрат упаривают, растворяют в 2 н. NaOH, нейтрализуют HCl, упаривают, экстрагируют $CHCl_3$ и получают 6-этиламинопурин, выход 89%, т. пл. 238—239° (из воды). Из **XXIX**, 6-этокси-2,8-дихлорпурина, **XXX, XXXII** получены соответственно 6-бензиламинопурин, 6-этоксипурин, 6-бутилоксипурин, **XII;** выходы 91, 88, 85, 47%. **XI** получен из **I** и 6-метилмеркаптопурина (24 часа, 130°), выход 28%, т. пл. 241° ($CH_3OH$ + + вода). 1 *г* **XXIV** и 1,45 *г* **II** в 15 *мл* *н*-$C_4H_9OH$ кипятят 45 мин. и получают **XII**, выход 74,5%, т. пл. 256—257° (из воды). 0,5 *г* **VI** и 185 *мг* **XXIV** кипятят 30 мин. в возможно меньшем кол-ве пиридина и получают **XVI**, выход 69%, т. пл. 202° (из воды). 0,5 *г* **V** и 0,56 *г* **XXIV** кипятят в 15 *мл* воды (pH 10, KOH) 3 часа, нейтрализуют 2 н. HCl, упаривают до 1/3 объема и получают XV, выход 84%, т. пл. 246° (из воды). Аналогично из **III** и **IV** получают **XIII и XIV**, выходы 48 и 51%, т. пл. 254—256° ($CH_3OH$ + эф.) и 238—240° (разл.; из сп.) соответственно. 0,41 *г* **XXIV** и 1,4 *г* 5-бензилокситриптамина кипятят в 20 *мл* *н*-$C_4H_9OH$ 1 час, упаривают, добавляют 1 н. NaOH, водн. р-р промывают эфиром, нейтрализуют 2 н. HCl и получают бензиловый эфир **XIII (XXXIII)**, выход 69%, т. пл. ацетата XXXIII 166° (лед. $CH_3COOH$ + вода). Гидрированием **XXXIII** над Pd/C в $CH_3OH$ получают XIII, выход 33,5%. 0,75 *г* монохлоргидрата **VIII** обрабатывают 0,605 *г* **XXIV**, как в случае **XV**, после подкисления до pH 4—5 упаривают, экстрагируют абс. спиртом, получают **XVIII**, выход 74%, т. пл. 168—173° (гигроскопично); бисцикрат, т. пл. 173—175° (разл.). 2,6 *г* **VII** обрабатывают, как описано для XV 2 *г* **XXIV**, при pH 3—4 выпадает **XVII**, выход 78%, т. пл. 216—217° (разл.; из сп. + вода). 0,2 *г* **XVII** кипятят 7—8 час. в тетрагидрофуране с 4—5 молярным избытком $LiAlH_4$, добавляют воду, упаривают, извлекают абс. спиртом, вновь упаривают, растворяют в воде, доводят pH до 7 и получают 6-[α-оксиметил-β-(индолил-(3))-этиламино]-пурин (XXXIV), выход 21%, т. пл. 248—249° (разл.; из воды или $NH_4OH$/HCl). 0,5 *г* **XVII** в 30 *мл* $CH_3OH$ обрабатывают $CH_2N_2$ в эфире, упаривают (~20°), растворяют в спирте, сорбируют на колонке с целлюлозой, вымывают $C_3H_7OH$-водой (3 : 1), 3-ю и 4-ю фракции (по 10 *мл*) упаривают, получают метиловый эфир **XVII**, выход 77%, т. пл. 130—155° (сп. + эф.), из которого действием $LiAlH_4$, как описано выше (3 часа), получают **XXXIV**, выход 74,5%. Аналогично **XVII** из **IX** и **XXIV** получают **XIX**, выход 90% т. пл. 155° (сп.-вода) и из **X** и **XXIV** получают **XX**, выход 77%, т. пл. 163—164° (разл.). 0,75 *г* дихлоргидрата **XXII** обрабатывают 0,53 *г* **XXIV**, как в случае **XVII**, после подкисления до pH 4—5 упаривают, экстрагируют горячим спиртом (~80°) и после упаривания до 15—20 *мл* получают XXV, выход 77%, т. пл. бисцикрата 150—152° (разл.), дихлоргидрата 143—145° (гигроскопична; из сп.-эф.), 1,1 *г* **XXVII** кипятят 1 час с 0,66 *г* **XXIV** в 15 *мл* *н*-$C_4H_9OH$, упаривают и получают $NNH_2$-монопуриллизиновый ангидрид (**XXXV**), бисцикрат, т. пл. 181—183° (разл.; из воды или сп.). 0,5 *г* **XXXV** обрабатывают 4—5 дней при ~20° 7,5 *мл* 2 н. NaOH, добавляют разб. HCl до pH 5—6 и получают **XXV**. Ана-

логично **XXV** из 0,75 *г* бромгидрата **XXIII** и 545 *мг* **XXIV** в 20 *мл* воды получают **XXVI**, выход 76%, т. пл. 105—111°. Пикрат **XXVI**, т. пл. 187—188° (разл.). 0,75 *г* хлоргидрата DL-диаминопропионовой к-ты и 825 *мг* **XXIV** кипятят 3 часа с 25 *мл* р-ра KOH (pH 10—11), нейтрализуют и получают DL-α,β-*бис*-(пурил-(6)-амино)-пропионовую к-ту (**XXXVI**), выход 45%, т. пл. 240° (разл.; из воды), бисликрат, 246—247° (разл.; из воды). При добавлении HCl к маточному р-ру от **XXXVI** до pH 4 получают DL-α-амино-β-(пурил-(6)-амино)-пропионовую к-ту, выход 17,5%, т. пл. 267° (из воды). К 0,5 *г* **XXIV** и эквивалентному кол-ву ω-аминокислоты в 15 *мл* воды добавляют 40%-ный р-р KOH до pH 10, кипятят 3 часа, добавляют разб. HCl до pH 3—4 и получают с выходами 85—95% N-(пурил-6-амино-производные следующих к-т: пропионовой, т. пл. 212—213° и повторно 237—238° (из воды); масляной, т. пл. 222—223°; валериановой, т. пл. 240°; капроновой, т. пл. 234—235° ($NH_4OH + CH_3COOH$); *н*-энантовой, т. пл. 224°; каприловой, т. пл. 212—213°. Приведены значения УФ-спектров и $R_f$ в 75%-ном $C_3H_7OH$ и в $C_4H_9OH$-воде. Физиологич. действие in vitro в нормальных и злокачественных клетках (НК и ЗК): **XI** тормозит процессы деления в НК и ЗК; **XII** не действует на нормальные фибропласты, но действует на клетки саркомы и карциномы в процессе их деления и развития; **XIII, XIV** и **XV** повреждают жизнедеятельность НК и ЗК, сильнее ЗК; **XVI** и 6-фенэтиламинопурин содержат гидрофобные заместители, поэтому неактивны. Неактивны также **XVII, XVIII, XIX, XX** и **XXXIV**.

В. Максимов

**6Ж376. Изучение аналогов коэнзимов. I. Синтез 3-β-D-рибофуранозил-2-оксо-2,3-дигидропиримидина (6-дезоксиуридина) и его 5′-фосфата.** Ikehara Morio. Studies on coenzyme analogs. I. Synthesis of 3-β-d-ribofuranosyl-2-oxo-2,3-dihydropyrimidine (6-deoxyuridine) and its 5′-phosphate. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 4, 308—313 (англ.).—Синтезирован 3-β-D-рибофуранозил-2-оксо-2,3-дигидропиримидин (6-дезоксиуридин) (I) и его 5′-фосфат (II) из хлорртутного производного 2-оксипиримидина (III) и 2,3,5-три-О-бензоил-D-рибофуранозилхлорида (IV) с последующим удалением защитных групп и фосфорилированием I до II. К р-ру 0,02 моля 2-оксипиримидина и 0,8 *г* NaOH в 200 *мл* воды добавляют при ~20° и перемешивании 5,4 *г* $HgCl_2$ в 50 *мл* $C_2H_5OH$ и получают III; выход 90,1%. Из 0,014 моля 1-О-ацетил-2,3,5-три-О-бензоилрибофуранозы обработкой в течение 8 дней при 0—5° 300 *мл* сухого эфира, насыщенного HCl, получают IV. 7,2 *г* IV в 20 *мл* абс. бензола добавляют при перемешивании к суспензии 0,014 моля III в 300 *мл* сухого ксилола, кипятят 1 час, упаривают в вакууме, извлекают $CH_3Cl_3$, фильтрат промывают насыщ. р-ром NaJ, упаривают в вакууме и получают 3-(2,3,5-три-О-бензоилрибофуранозил)-2-оксо-2,3-дигидропиримидин (V), выход 67,5%, т. пл. 134—136° (из сп.), $[\alpha]^{13}D$ —1,12° (*c* 1,49; хлф.). Р-р 10 *г* V в 350 *мл* $CH_3OH$, насыщенного $NH_3$ при 0°, оставляют на 50 час. при 5—15°, упаривают в вакууме, стекловидный остаток отделяют от бензамида; добавляют 50 *мл* воды и экстрагируют хлороформом. Водн. слой упаривают досуха в вакууме (<30°), остаток растирают со спиртом и ацетоном и фильтрат упаривают, выход I 46,5%, т. пл. 183° (из сп.-воды). 2 *г* I и 12,5 *г* *n*-толуолсульфокислоты в 250 *мл* ацетона перемешивают 1 час при ~20°, выливают в насыщ. р-р $NaHCO_3$, экстрагируют $CHCl_3$, упаривают в вакууме, выход 2′,3′-изопропилиден-6-дезоксиуридина (VI) 2 *г* (стекловидный остаток). 700 *мг* VI (высушенного при 60° и 2 *мм* 3 часа) смешивают с 3,5 *г* 85%-ной $H_3PO_4$ и 2,5 *г* $P_2O_5$, нагревают в запаянном сосуде 2 часа при 60°, добавляют 25 *мл* воды и нагревают 30 мин. при 100°. Добавляют $Ba(OH)_2$ до pH 6,4, фильтрат упаривают до ~20 *мл* и вносят $Ba(OH)_2$ до pH 7,3. Добавлением 2 объемов спирта выделяют дифосфат, выход 17%, последующей обработкой фильтрата спиртом получают II, выход 8,2%. К р-ру 700 *мг* VI в 1,3 *мл* $CH_3CN$ добавляют 0,6 *мл* 2,4,6-коллидина, смешанный ангидрид (из 0,97 *г* Na-бензилфосфита, 1,04 *мл* дифенилхлорфосфата) и 0,7 *мл* триэтиламина в 15 *мл* бензола, оставляют на 30 мин., упаривают, остаток растворяют в $CHCl_3$, промывают и упаривают в вакууме, выход 2′,3′-изопропилиден-6-дезоксиуридил-5′-бензилфосфита (VII) 0,8 *г* (сироп). В р-р 0,8 *г* VII в 20 *мл* $CH_3CN$ вносят 0,3 *г* N-хлорсукцинимида, оставляют при ~20° на 2 часа, добавляют 20 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$, перемешивают 6 час., упаривают в вакууме, подкисляют HCl (по конго), экстрагируют $CHCl_3$ и упаривают; выход 2′,3′-изопропилиден-6-дезоксиуридил-5′-бензилфосфата (VIII) 250 *мг*. 250 *мг* VIII в 50 *мл* воды, подкисленной 0,005 н. HCl, гидрируют над PdO и Pd/C (0,1 *г*, 10%) и фильтрат упаривают в вакууме; выход 2′,3′-изопропилиден-6-дезоксиуридин-5′-фосфата (IX) 175 *мг*. 100 *мг* IX обрабатывают 15 час. 5%-ным р-ром HCl в MeOH, добавляют 2 *мл* воды, упаривают до 1/2 объема в вакууме, добавляют $Ba(OH)_2$ до pH 7,3 и приливают 2 объема спирта, выход II 60 *мг*.

Л. Андронова

**6Ж377. Изучение аналогов коэнзимов. II. Удобный синтез «тиоинозина».** Ikehara Morio. Studies on coenzyme analogs. II. A convenient synthesis of «thioinosine». «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 4, 367—368 (англ.).—Предложен удобный метод синтеза 6-меркапто-9-β-D-рибофуранозилпурина (тиоинозина) (I) из аденозина. К суспензии 5 *г* сухого аденозина в 70 *мл* пиридина добавляют 5 *г* $Ac_2O$. Через 1,5 часа перемешивания фильтрат упаривают (<50°), извлекают $CHCl_3$ и снова упаривают в вакууме; выход 2,3,5-три-О-ацетиладенозина (II) 4,1 *г*, т. пл. 166—167° (из сп.). К р-ру 1,5 *г* II в 4 *мл* $CH_3COOH$ 15 *мл* воды добавляют 0,5 *г* $NaNO_2$, через 48 час. упаривают в вакууме и остаток экстрагируют горячим сухим спиртом, выход 2,3,5-три-О-ацетилинозина (III) 800 *мг*, т. пл. 236—238°. К р-ру 300 *мг* III в сухом пиридине добавляют 800 *мг* $P_2S_5$. После 4 час. кипячения реакционную смесь выливают в кипящую воду, выпавший осадок растирают со спиртом и водой; выход 2,3,5-три-О-ацетилтиоинозина (IV) 250 *мг*, т. пл. 214—216° (из сп.-ацетона). а) 100 *мг* р-р IV в 20 *мл* $CH_3OH$, насыщенном сухим $NH_3$ при 0°, оставляют на 24 часа, упаривают в вакууме, остаток растирают с $CH_3OH$ и из маточного р-ра выделяют 20 *мг*. I. б) К р-ру 2,5 *мг* IV в 185 *мл* безводн. $CH_3OH$ добавляют 4 *мл* н. NaOMe. Через 4,5 час. кипячения р-р упаривают в вакууме, добавляют 15 *мл* воды и $CH_3COOH$ до pH 8,5, экстрагируют $CHCl_3$ и доводят pH до 4—5; выход I 800 *мг*, т. пл. 208—210° (из сп.).

Л. Андронова

**6Ж378. О частичном синтезе ангидроцереброина.** Proštenik M., Ries-Lešić B. Über die partielle Synthese des Anhydro-Cerebrins, «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 16, 377—378 (нем.).—Ангидрооснование церебрина, выделенное из природного ангидроцереброина (I), ацетилируют хлорангидридом 2-ацетоксигексакозановой к-ты в эфире в присутствии хинолина, получают моноацетильное производное I, которое очищают через диацетат (II), т. пл. 89—90°, $[\alpha]^{26}D$ +17,3°. Дезацетилирование II метанольным KOH дает с хорошим выходом I, т. пл. 115—116° (из сп.), $[\alpha]^{27}D$ +14,2°. I и II идентифицируют с природными соединениями по т-ре плавления смешанных проб, уд. вращению и ИК-спектрам. 2-оксигексакозановая к-та приготовлена гидролитич. расщеплением церебрина. Сообщ. XIV см. РЖХим, 1961. 4 ж 347. Г. С.

**6Ж379. Синтез (—)-2-(D), 4-(D)-диметилгептакозановой кислоты.** Brettle R., Polgar N., Smith W. Synthesis of (—)-2(D), 4(D)-diemthylheptacosanoic acid, «J. Chem. Soc.», 1960, July, 2802—280 (англ.).—Анодным сочетанием L-(+)-5-ацетокси-4-ме

тилпентановой к-ты (I) и докозановой к-ты (II) с последующим гидролизом получен D-(+)-2-метилпентаконзанол-1 (III), из которого далее синтезирована (—)-2-(D), 4-(D)-диметилгептакозановая к-та (IV). Константы исходной I: т. кип. 160°/10 *мм*; $n^{18}D$ 1,4400; $d^{18}_4$ 1,0805; $[\alpha]^{18}D$ 4,76°. Горячий р-р 9 *г* II в 300 *мл* петр. эфира прибавляют к горячему р-ру 30 *г* I и $CH_3ONa$ (из 3 *г* Na) в 250 *мл* $CH_3OH$, смесь подвергают электролизу при 47° (ср. РЖХим, 1958, № 23, 76825), через 0,5 часа добавляют р-р 0,3 *г* Na в 50 *мл* $CH_3OH$. Катодом являлась Hg, а анодом — вращающийся Pt-диск; начальная сила тока 2,6 *а*, через 4 часа падает до постоянной —0,65 *а*. Р-р упаривают, продукт р-ции извлекают эфиром, фракцию с т. кип. >107°/0,1 *мм* кипятят с р-ром 20 *г* KOH в 35 *мл* воды + 160 *мл* спирта (16 час.), получают **III**, т. пл. 67—67,5° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +5,5° (*c* 8,15; хлф.). К р-ру 7,5 *г* III в 250 *мл* сухого пиридина в течение 30 мин. (0°) прибавляют 6,49 *м* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, перемешивают 2 часа (20°), через 48 час. выделяют 9,98 *г* толуол-*n*-сульфоната III, т. пл. 54—55° (из бзн.), который кипятят с р-ром 5,7 *г* NaJ в 150 *мл* ацетона (48 час.), получают D-1-йод-2-метилпентакозан (**V**), выход 8,3 *г*, т. пл. 43—44° (из бзн.). Смесь 3,1 *г* **V** с р-ром 0,25 *г* Na и 2,6 *мл* $CH_3CH(COOC_2H_5)_2$ в 30 *мл* спирта кипятят 6 час., подкисляют разб. HCl, извлеченный эфиром продукт кипятят с р-ром 15 *г* KOH 20 *мл* воды + 80 *мл* спирта (15 час.), отгоняют спирт, остаток подкисляют HCl, органич. к-ту извлекают эфиром и декарбоксилируют (180°, 2 часа), получают смесь **IV** и ее 2-L-диастереоизомера (**IVa**), общий выход 91%. Эту смесь этерифицируют ($CH_3OH + H_2SO_4$), и 5 *г* смеси метиловых эфиров (МЭ) **IV** и **IVa** разделяют хроматографированием на $Al_2O_3$ из бензина; выделяют 1,97 *г* МЭ **IV**, т. пл. 46,5—47,5° (из бзн., при —40°), $[\alpha]^{17}D$ —4,9° (*c* 9,35; хлф.), из которого получают свободную **IV**, т. пл. 54—55° (из бзн. при —6°), $[\alpha]^{23}D$ —4,2° (*c* 6,05; хлф.). Длительное кипячение МЭ **IV** со щелочью ведет к рацемизации. Из МЭ **IV** кипячением в эфире с $LiAlH_4$ (30 мин.) последующим хроматографированием на $Al_2O_3$ и вымыванием $C_6H_6$ получен (+)-2(D), 4-(D)-диметилгептакозанол-1, т. пл. 63—64° (из бзн.), $[\alpha]^{22}D$ +3,17° (*c* 4,42; хлф.). Р-р 0,75 *г* Na и 8,5 *г* I в 300 *мл* $CH_3OH$ подвергают электролизу, как описано выше (1,5 часа, 20—40°, сила тока 4,5 *а*, 0,6 *а*), выделяют (+)-1,8-диацетокси-2-(D), 7-(L)-диметилоктана, выход 4,04 *г*, т. кип. 158,5—159°/9,5 *мм*, $n^{18}D$ 1,4370, $[\alpha]^{18,5}D$ +2,08°. Гидролиз последнего длительным кипячением с р-ром KOH в воде + спирт приводит к (+)-1,8-диокси-2-(D), 7-(L)-диметилоктану, т. пл. 33—34° (из эф.), $[\alpha]^{18}D$ +22,5° (*c* 17,16; хлф.). Приведены отдельные цифровые данные ИК-спектра III. А. Краевский

**6Ж380. Структура кориноленовой кислоты. Синтез DL-21-метилгексатриаконтанона-2.** Toubiana Raoul, Asselineau Jean. Structure de l'acide corynolique. Synthèse de la DL-méthyl-21 hexatriacontanone-2. «Cr. Acad. sci.», 1960, **251**, № 6, 884—886 (франц.).— Синтезирован 21-метилгексатриаконтанон-2 (I), полученный при окислении кориноленовой к-ты (см. Takahashi H., J. Pharmac. Soc. Japan, 1948, **68**, 292). При бромировании ундециленовой к-ты и последующем отщеплении HBr образуется ундецин-10-овая к-та (II), т. пл. 39—41°, т. кип. 115°/0,03 *мм*. При гидрировании II (см. Fraser M. M., Raphael R. A., J. Chem. Soc., 1952, 226) получена 10-оксоундекановая к-та (III), выход 67%, т. пл. 56—57,5°; метиловый эфир (МЭ), т. кип. 106/0,05 *мм*; $n^{20}D$ 1,4407. При действии пентадецилмагнийбромида на МЭ III и последующем омылении приготовлена 10-метил-10-оксипентакозановая к-та (IV), выход 70%. При кипячении в $C_6H_6$, в присутствии β-нафталинсульфокислоты, IV дает смесь ненасыщ. к-т, которые при гидрировании над $PtO_2$, превращаются в DL-10-метилпентакозановую к-ту (**V**), т. пл. 49—50°; МЭ, т. кип. 170°/0,05 *мм*; $n^{20}D$ 1,4529. Смесь левулиновой к-ты и моноэтилового эфира себациновой к-ты подвергают электролизу по Кольбе, омыляют, получают 12-оксотридекановую к-ту (**VI**), т. пл. 59—60°; МЭ, т. кип. 100°/0,03 *мм*. Р-ция Кольбе между **V** и **VI** приводит к DL-**I**, т. пл. 49—51°, семикарбазон, т. пл. 104—105°. Из продуктов р-ции выделен также 16,33-диметилоктатетраконтан $C_{50}H_{102}$, т. пл. 60—62°. Приведены данные по ИК-спектрам **IV** и МЭ **V**. А. Лютенберг

**6Ж381. Гиббереллин $A_7$. Новый плесневый гиббереллин.** Cross B. E., Galt R. H. B., Hanson J. R. Gibberellin $A_7$. A new fungal gibberellin. «Tetrahedron Letters», 1960, № 15, 18—22 (англ.).—Из *Gibberella fujikuroi* выделен новый гиббереллин $A_7$ (I). После развития плесени до исчезновения неорганич. азота в питательной среде и выдержки 209 час. при pH 7 выделена гиббереллиновая к-та (II) (см. РЖХимБх, 1957, № 14, 15318). Смола из этилацетатного маточного р-ра хроматографирована на смеси уголь + целит (1 : 2) и вымыта повышающимися конц-иями ацетона в воде. В-во из 65%-ного ацетона хроматографировано на $SiO_2$ + целит. (1 : 2) [вымывание возрастающими конц-иями этилацетата (ЭА) в $CHCl_3$]. Из 20%-ного ЭА получен I (25 *мг* на 1 *л* фильтрата), $C_{19}H_{22}O_5$, т. пл. 202° (разл.), $[\alpha]^{24}D$ +20° (сп.). Метиловый эфир I (III), т. пл. 152—153° или 168—170°, $[\alpha]^{23}D$ +33° (сп.). Гидрирование указывает на наличие двух двойных связей. Обработка I разб. к-той при 20° приводит к ароматич. к-те $C_{18}H_{22}O_3$ (**IV**), т. пл. 220—222°, которая с $CH_2N_2$ дает эфир $C_{19}H_{24}O_3$ (**V**), т. пл. 145—148°. Гидрирование III над 25%-ным Pd/C приводит к образованию 60% кислотных в-в и метилового эфира дигидрогиббериллина $A_4$. При окислении III $MnO_2$ получен α, β-ненасыщ. кетон $C_{20}H_{22}O_5$ (**VI**), т. пл. 139—140°. Наличие концевой $CH_2$-группы показано спектрофотометрич. определением $CH_2O$ при окислении I $NaJO_4$/$KMnO_4$. При озонолизе III получено 0,43 моля $CH_2O$

I—III, VI, VII          IV, V

I R=R²=R³=H, R¹=OH, R⁴=CH₂; II R=R³=H, R¹=R²=OH, R⁴=CH₂; III R=R³=H, R¹=OH, R²=CH₃, R⁴=CH₂; IV R=R¹=H, R²=OH, R⁴=CH₃; V R=R³=CH₃, R¹=H, R²=OH; VI R+R¹=O, R²=CH₃, R³=H, R⁴=CH₂; VII R=R³=H, R¹=OH, R²=CH₃, R⁴=O

и норкетон $C_{19}H_{22}O_6$ (**VII**), т. пл. 185°, устойчивый к $HJO_4$, его моноацетат, т. пл. 187—189°. Приведены данные по ИК-спектрам **I**, **III**, **VI**. Л. Шаховский

**6Ж382. Химическое строение гиббереллинов. Часть 48. Биохимическое изучение гриба «баканае». Часть 49. Новый гиббереллин-гиббереллин $A_4$. Часть XIV.** Biochemical studies on «bakanae» fungus. Part 48. Takahashi Nobutaka, Seta Yasuo, Kitamura Hiroshi, Sumiki Yusuke. A new gibberellin, gibberellin $A_4$. Part 49. Kitamura Hiroshi, Seta Yasuo, Takahashi Nobutaka, Kawarada Akira, Sumiki Yusuke. Chemical structure of gibberellins. Part XIV. «Bull. Agric. Chem. Soc. Japan», 1959, **23**, № 5, 405—407; 408—411 (англ.).—*48*. Смесь метиловых эфиров гиббереллинов (МЭГ), полученную обработкой $CH_2N_2$ смеси гиббереллинов (СГ), выделенной из культуральной жидкости *Gibberella fujikuroi*, хроматографировали на колонке с $Al_2O_3$, р-ритель: смесь этилацетата и $C_6H_6$ (1 : 5). Метиловый эфир гиббереллина $A_4$ (МЭ I) элюируется прежде других МЭГ. Его очищают повторной хроматографией, т. пл. 175—176° (из этилацетата и лигр.), $[\alpha]^{15}D$ —14,2°

(*c* 3,17; $CH_3OH$), получено моноацетильное производное с т. пл. 131—133°. Свободный I выделен из СГ с помощью распределительной хроматографии на $SiO_2$ с фосфатным буфером (pH 5,4) в качестве неподвижной фазы и смесью этилацетата I и $C_6H_6$ (1 : 1) в качестве подвижной; т. пл. 222°, $[\alpha]^{20}D$ —14,70° (*c* 3,81; $CH_3OH$), $C_{19}H_{24}O_5$. При гидрировании МЭ-I в $CH_3OH$ с Pt (из $PtO_2$) получается дигидропроизводное МЭ-I, $C_{20}H_{28}O_6$, т. пл. 141°. Озонолиз МЭ-I дает $CH_2O$ и нейтр. в-во $C_{19}H_{22}O_6$, т. пл. 203°, что указывает на присутствие в молекуле I одной экзоциклич. $CH_2$-группы. ИК-спектр МЭ-I указывает на наличие γ- или несколько деформированной δ-лактонной группы и этерифицированной карбоксильной группы, присутствие которой подтверждено также титрованием I и определением $CH_3O$-группы у МЭ-I. Дегидрирование МЭ-I с Se дает смесь 1-метил- и 1,7-диметилфлуоренонов, т. пл. 80—92°. Биологич. активность I на проростках риса подобна активности гиббереллина $A_1$, но I подавляет рост корней.

*49.* Установлен углеродный скелет и функциональные группы гиббереллинов $A_1$, $C_{19}H_{24}O_6$ (II), т. пл. 232—235°, $[\alpha]^{?}D$ +42,3°, $A_2$, $C_{19}H_{26}O_6$ (III), т. пл. 235—237°, $[\alpha]^{?}D$ +11,7°, $A_3$, $C_{19}H_{22}O_6$ (IV), т. пл. 233—235°, $[\alpha]^{?}D$ +86,0° и I. II и III с диазометаном дают нейтр. монометиловые эфиры (V и VI соответственно). ИК-спектры II и III указывают на наличие в их молекулах одной γ- или δ-лактонной и одной карбоксильной групп. При каталитич. гидрировании V образуются два дигидро-V. VI не гидрируется. V с $(CH_3CO)_2O$ и пиридином образует моноацетильное производное (VII), а при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ и безводн. $CH_3COONa$ дает сироп, который при гидрировании превращается в два диацетилдигидро-V (VIII и IX). Дигидро-V образует два стереоизомерных моноацетильных производных (X и XI) и VIII и IX. При окислении дигидро-II хромовой к-той образуется монокетон (XII), устойчивый к дальнейшему окислению. VI также дает моноацетильное производное (XIII) и окисляется хромовой к-той в монокетон $C_{20}H_{26}O_6$ (XIV). ИК-спектр XIII указывает на присутствие OH-группы. Из полученных данных следует, что II и III являются диоксимонокарбоновыми к-тами, содержащими лактонную группу. Одна из оксигрупп вторичная, другая — третичная, II содержит одну двойную связь, отсутствующую у III. Дегидрирование V Se дает 1,7-диметилфлуорен (XV). При дегидрировании VI получен XV и небольшое кол-во нейтр. масла. Показано, что II, III, IV отличаются только числом двойных связей (у II — одна, у IV — две, у III — отсутствуют). I имеет тот же скелет, одну двойную связь и одну OH-группу. Выделили диацетильное производное V, т. пл. 168—169°, и моноацетильное производное, т. пл. 173—174°. Смесь V, VII и $CH_3COONa$ кипятили 1,5 часа. Полученный сироп гидрировали над Pd/C и выделили VIII, т. пл. 176—178°, и IX, т. пл. 210—212°. После ацетилирования дигидро-V выделили VIII, IX, X, т. пл. 120—122°, и XI, т. пл. 202—204°. Дигидро-II нагревали с 1,2%-ным р-ром $CrO_3$ в $CH_3COOH$ при 60° (3 часа). Из смеси выделили XII, т. пл. 256—258°. Смесь V и порошка Se нагревали при 320—330° в течение 2 час., выделили XV, т. пл. 106—107°. Ацетилированием VI выделили XIII, т. пл. 204—205°, $[\alpha]^{10}D$ +40,0° (с 2,5; $C_2H_5OH$). Окислением VI получили XIV, т. пл. 102—104° (моногидрат), 177—178° (безводн.); монооксим, т. пл. 206—208° VI дегидрировали с Se. Из смеси выделили XV, пикрат, т. пл. 83—84°, аддукт XV с 1,3,5-тринитробензолом, т. пл. 98—100°. Синтезированные в-ва выделяли из смеси хроматографированием на $Al_2O_3$. Часть 47 см. РЖХим, 1960, № 9, 35035. К. Бокарев

6Ж383. **Биохимическое изучение гриба «Баканае». Часть 50. Химическое строение гиббереллинов. Часть XV. Часть 51. Химическое строение гиббереллинов. Часть XVII. Часть 52. Химическое строение гиббереллинов. Часть XVIII. Часть 53. Химическое строение гиббереллинов. Часть XIX. Часть 54. Химическое строение гиббереллинов. Часть XX.** Biochemical studies on «bakanae» fungus. Part XV. Part 50. Seta Yasuo, Takahashi Nobutaka, Kawarada Akira, Kitamura Hiroshi, Sumiki Yusuke. Chemical structure of gibberellins. Part XVII. Part 51. Seta Yasuo, Takahashi Nobutaka, Kitamura Hiroshi, Takai Makoto, Tamura Saburo, Sumiki Yusuke. Chemical structure of gibberellins. Part XVIII. Part 52. Takanashi Nobutaka, Seta Yasuo, Kitamura Hiroshi, Sumiki Yusuke. Chemical structure of gibberellins. Part XIX, XX. Part 53, 54. Kitamura Hiroshi, Takahashi Nobutaka, Seta Yasuo, Kawarada Akira, Sumiki Yusuke. Chemical structure of gibberellins. «Bull. Agric. Chem. Soc. Japan», 1959, 23, № 4, 344—346; № 5, 412—417; № 6, 493—498; 499—509; 509—524 (англ.).—*50.* Установлена природа двойной связи и ее положение в молекуле гиббереллина $A_1$ (I). По данным спектроскопии и озонолиза двойная связь у I соединяет циклич. часть молекулы с терминальной метиленовой группой. В ИК-спектре метилового эфира I (II) имеется полоса поглощения при 890 $см^{-1}$, исчезающая при каталитич. гидрировании. При озонолизе II образуются $CH_2O$, HCOOH, нейтр. в-во $C_{19}H_{24}O_7$ (III) и к-та $C_{19}H_{24}O_8$ (IV). ИК-спектр III указывает на наличие лактонной группы, сложноэфирной группы и 5-членного цикла. $H_2O_2$ окисляет III в IV. III не реагирует с реактивом Шиффа, но восстанавливает аммиачный р-р $AgNO_3$ и р-р Фелинга, не реагирует с $HJO_4$. Продукт р-ции III с $NaBH_4$ окисляется $HJO_4$ в альдегид. Эти р-ции III свидетельствуют об α-кетольном строении. ИК-спектр IV указывает на наличие лактонной, сложноэфирной и карбоксильной групп. По данным ИК-спектра метиловый эфир IV (V) содержит лактонную и сложноэфирную группу и кетогруппу в 6-членном цикле. При ацетилировании V получается моноацетил-V, $C_{22}H_{28}O_9$ (VI); следовательно, одна из двух OH-групп I является третичной. Окисление VI хромовой к-той дает дикарбоновую к-ту $C_{22}H_{28}O_{12}$ (VII) с тем же числом C-атомов, что подтверждает циклич. строение IV. Дегидрирование VI ведет к образованию 1-метил-7-оксифлуорена (VIII), поэтому один конец кольца, содержащего метиленовую группу, связан с положением 7 молекулы I. Если бы конец 5-членного цикла I находился в положении 5 флуоренового цикла, то дегидрирование IV дало бы 1,5-диметил-7-оксифлуорен. Если бы этот конец находился в положении 12, то гиббереллин C (IX), получающийся при перегруппировке I, при гидрировании не дал бы 1,7-диметилфлуорен (X). Следовательно, это положение также исключено. Из всех возможных положений для конца 5-членного цикла остается только 13. II (т. пл. 232—234°) озонировали при т-ре от —40 до —50° током $O_2$, содержащего ~3% $O_3$. Получены $CH_2O$, HCOOH, III, двойная т. пл. 135 и 170°, $[\alpha]^{25}D$ +44,0°, $C_{19}H_{24}O_7$, и IV, т. пл. 98°, $[\alpha]^{25}D$ +32,1°. V, т. пл. 169—170°, $[\alpha]^{25}D$ +48,2°, получили по методу Фишера — Шпейера или с диазометаном. III окисляли $H_2O_2$ и из реакционной смеси выделили IV. VI, т. пл. 195°, $[\alpha]^{25}D$ +71,0°, приготовлен ацетилированием V. VI окислен хромовой к-той в VII, т. пл. 194—196°, $[\alpha]^{25}D$ +87,2°. VIII получен дегидрированием IV Se, т. пл. 159—161°. Нагревание IX с Se дает X, т. пл. 106—107°, и гибберон, т. пл. 126—127° (Yabuta и др., J. Agric. Chem. Soc. Japan. 1941, 17, 894).

*51.* Изучали связь между изомерами I, т. е. IX, псевдогиббереллином $A_1$ (XI), изогиббереллином $A_1$ (XII). I в присутствии минер. к-ты изомеризуется в IX. Ацетилирование IX дает моноацетил-IX (XIII). Монометиловый эфир XIII не содержит OH-групп. IX содержит карбонил и дает 2,4-динитрофенилгидра-

зон. ИК-спектр **IX** доказывает наличие карбоксила и γ- или δ-лактонной группы. **IX** не гидрируется под **Pt** (из $PtO_2$). Следовательно, молекула **IX** содержит одну OH-группу, одну кетогруппу, один карбоксил- и одну лактонную группу. При этом одна OH-группа (по-видимому, третичная) и экзоциклич. $CH_2$-группа I при обработке к-той превращается в кетогруппу **IX**. При обработке 0,1 н. NaOH и последующем подкислении IX превращается в XII, содержащий одну лактонную и одну карбоксильную группы. **IX** и **XII** являются эпимерами. Взаимодействие II с 0,01 н. NaOH ведет к образованию I и XI. При гидрировании XI превращается в дигидро-XI. ИК-спектры I и XI одинаковы. Дигидро-I при действии 0,01 н. NaOH превращается в дигидро-XI. При этом лактонное кольцо дигидро-I не раскрывается, т. е. при превращении **I** в **XI** и дигидро-I в дигидро-XI происходит эпимеризация. Циклизация и открытие лактонного кольца у дигидро-XI обратимы. Обработка XI 30%-ной $H_2SO_4$ дает **XII**. В эпимеризации принимает участие вторичная OH-группа. Механизм перегруппировки I в **IX** и **XI** в **XII** в присутствии к-ты подобен изменениям, происходящим при бромировании I. Бромирование I дает монобром-I, который не гидрируется с Pt (из $PtO_2$) в нейтр. среде, но гидрируется в щел. среде; Zn + $CH_3COOH$ легко дебромируют I с образованием **IX**. При бромировании **I** и перегруппировке в присутствии к-ты происходит образование промежуточного соединения, содержащего ион карбония, и его перегруппировка. При окислении $SeO_2$ **IX** превращается в α-дикетон $C_{19}H_{22}O_7 \cdot H_2O$ (**XIII**), дающий положительную р-цию с этилендиамином. Приведены ИК-спектры IX, XI, XII и монобром-I. Моноацетил-IX (XIV) получен ацетилированием **IX**, т. пл. 265—267°, $C_{21}H_{26}O_7$. Метилирование **XIV** диазометаном дает монометиловый эфир **XIV**, т. пл. 200°. XII получен кипячением IX с 0,1 н. NaOH, т. пл. 260—262°. Нагревание XI с 30%-ной $H_2SO_4$ также дает XII. Метиловый эфир XII, т. пл. 270—272°. Дигидро-XI получен гидрированием XI с Pt (из $PtO_2$), т. пл. 290—295°. Дигидро-XI окислен $CrO_3$. Продукт окисления (т. пл. 254°) идентичен с в-вом, получающимся при окислении дигидро-I. IX получен гидрированием монобром-I с $Pd/CaCO_3$ и обработкой монобром-I Zn + $CH_3COOH$. Окисление IX в спирт. р-ре $SeO_2$ дает этиловый эфир IX, т. пл. 206—207°, и **XIII**, т. пл. 240—248°. Бромированием **IX** 1%-ным р-ром $Br_2$ в $CH_3COOH$ получен монобром-IX, т. пл. 228—229°, и неидентифицированное в-во, т. пл. 202—205°.

*52.* Установлено положение вторичной OH-группы и лактонного карбонила у I. Дегидрирование кетонов (XV и XVI соответственно), полученных окислением дигидро-I и IX $CrO_3$, дает в первом случае некристаллич. фенолы, во втором случае приводит к в-ву $C_{17}H_{20}O_2$ (XVII), т. пл. 240—243°, ИК-спектр которого указывает на присутствие фенольной группы и 1,2,3,4-тетразамещенного бензольного кольца. При этом кольцо D не разрывается. При восстановлении IV Zn + HCl образуется в-во $C_{19}H_{26}O_7$ (**XVIII**), содержащее лактонную, сложноэфирную, карбоксильную и кетогруппы. Окисление **XVIII** $CrO_3$ сопровождается декарбоксилированием и образованием нейтр. кетона $C_{18}H_{24}O_5$ (XIX). Во время восстановления **IV** по Клемменсену лактонное кольцо размыкается и образуется OH-группа, которая снова лактонизуется с карбоксилом при $C_{(14)}$, а затем отщепляется COOH-группа, входившая в состав первоначального лактона, под влиянием CO-группы, образовавшейся при окислении вторичной OH-группы. Это доказывает, что лактонный атом O может располагаться при $C_{(10)}$ или $C_{(11)}$. Дегидрирование XIX Se дает 1-метил-2-оксифлуорен (XX), образование которого указывает, что кетогруппа, а следовательно, и вторичная OH-группа **I**, располагается у C $_{(2)}$. Метиловый эфир **IV** при дегидратации $POCl_3$ образует моноангидропродукт $C_{20}H_{24}O_7$ (**XXI**). **XXI** не содержит хромофорной сопряженной системы. Восстановление **II** $LiAlH_4$ приводит к образованию пентаола (**XXII**), не окисляющегося $HJO_4$. Моноацетонилмоноангидро-**XXII** (**XXIII**) указывает на наличие в молекуле II 1,3-гликольной связи. Окисление дигидро-I $CrO_3$ дает $C_{(2)}$-кетон $C_{19}H_{24}O_6$ (**XXIV**), содержащий лактонную и карбоксильную группы и кетогруппу в 6-членном кольце и дающий при нагревании с $H_2SO_4$ кетомонокарбоновую к-ту (**XXV**) в качестве главного продукта, теряя при этом 1 моль $CO_2$ и кетон (**XXVI**) с потерей 2 молей $CO_2$. ИК-спектр **XXVI** указывает на наличие кетогруппы в 6-членном цикле и α,β-ненасыщ. кетогруппы. Оба в-ва не содержат лактонной группы. Кетогруппа **XXIV** находится в β-положении к лактонному карбонилу и облегчает делактонизацию. Двойная связь **XXVI** расположена при $C_{(10)} — C_{(1)}$. При обработке метилового эфира **XVIII** (**XXVII**) $LiAlH_4$ лактонная и карбоксиметильная группы восстанавливаются в оксиметильные и образуется пентаол (XXVIII). Смесь углеводородов, получающаяся при восстановлении **XXVIII** Se, содержит 1,3-диметилфлуорен (XXIX) и 1-метилфлуорен. Если бы $CH_2OH$-группа, образовавшаяся из лактонного карбонила, находилась у $C_{(1)}$, то при дегидрировании образовался бы только 1-метилфлуорен. Поэтому $CH_3$-группа при $C_{(3)}$ может образоваться только из $CH_2OH$-группы при $C_{(3)}$ XXVIII. Следовательно, лактонный карбонил **I** должен находиться у C $_{(3)}$ кольца A. Лактонный атом O у I расположен при $C_{(10)}$, как это следует из строения гиббереллина $A_3$ (XXX). **IV** нагревали со смесью амальгамированного Zn и HCl получили **XVIII**, т. пл. 252—254°, $[\alpha]^{25}D$ +46,2°. Метиловый эфир **XVIII**, т. пл. 154—156°, $[\alpha]^{25}D$ +40,9°. **XVII** нагревали с р-ром $CrO_3$ в $CH_3COOH$. Т. пл. полученного **XIX** 173—174,5°, $[\alpha]^{25}D$ +46,8°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 195°. **XIX** нагревали с Se, получили **XX**, т. пл. 185—187°. **IV** нагревали со смесью $POCl_3$ и пиридина, получили **XXI**, т. пл. 135—136°, $[\alpha]^{25}D$ —42,9°. **XXI** гидрировали над Pt (из $PtO_2$), получили дигидро-XXI, т. пл. $C_{20}H_{26}O_7$ 114—116°, $[\alpha]^{25}D$ +27,2°. **XXI** нагревали с Se, получили VIII, т. пл. 162—163°; **VIII** получен также при нагревании дигидро-XXI с Se. **XXI** озонирован при 15—20°. Из реакционной смеси выделено небольшое кол-во кристаллич. в-ва $C_{19}H_{22}O_8 \cdot H_2O$, т. пл. 74—77°, **XXIII** получен взаимодействием XXII с ацетоном в присутствии $H_2SO_4$, т. пл. 137—139°, **XXIV** синтезирован из дигидро-I обработкой $CrO_3$ в пиридине, т. пл. 256—258°, $C_{19}H_{24}O_6$. Смесь **XXIV** и $H_2SO_4$ кипятили в течение 2 час. Из реакционной смеси выделили **XXV**, т. пл. 215—217°, и **XXVI**, т. пл. 193°. **XVIII** кипятили с $LiAlH_4$. Т. пл. XXVIII 214—219°, $C_{18}H_{32}O_5$. Нагреванием смеси XXVIII и Se получили **XXIX**, т. пл. 94—97°, 1,3,9-триметилфлуорен, 1,9-диметилфлуорен и флуоренол, т. пл. 152—154°.

*53.* Изучена связь между **I** и **XXX**. При гидрировании метилового эфира **XXX** (**XXXI**) с Pt (из $PtO_2$) получена кислая фракция (80%) и смесь двух стереоизомерных метиловых эфиров дигидро-I. Кислая фракция разделена на два изомерных в-ва $C_{20}H_{30}O_6$ (**XXXII**) и (**XXXIII**). При гидрировании **XXX** образуется смесь дигидро-I, стереоизомера **I** (**XXXIV**), получающегося в результате гидрирования одной двойной связи **XXX**, дикарбоновой к-ты $C_{19}H_{28}O_6$ (**XXXV**) и дикарбоновой к-ты $C_{19}H_{28}O_6 \cdot 0{,}66H_2O$ (**XXXVI**). Диметиловый эфир **XXXV** идентичен с диметиловым эфиром **XXXIII**, но диметиловый эфир **XXXVI** не идентичен с диметиловым эфиром **XXXII**. Факт, что дигидро-I находится среди продуктов гидрирования **XXX**, свидетельствует о том, что **XXX** отличается от **I** только лишней двойной связью. Одна из двойных связей **XXX** и алкильный кислород лактонной группы находятся в аллильном положении друг к другу. Восстановлением **II** и **XXXI** $LiAlH_4$ получены в-ва $C_{19}H_{32}O_5$ (**XXXVII**) и $C_{19}H_{30}O_5$ (**XXXVIII**), соответст-

венно. При обработке безводн. $CH_3COONa$ **XXXVII** дает тетраацетильное производное (**XXXIX**), а при действии $(CH_3CO)_2O$ в пиридине триацетильное производное (**XL**). Из **XXXVIII** образуется только триацетильное производное (**XLI**). **XXXVII** не гидрируется с Pt (из $PtO_2$), **XXXVIII** превращается в **XXXVII**. Так как озонолиз **XXXVII**, **XXXIX** и **XL** дает HCHO с очень плохим выходом, то, по-видимому, экзоциклич. $CH_2$-группа у **XXXVII** отсутствует. Метилирование **XXXV** по Фишер — Шпейеру дает кислый монометиловый эфир (**XLII**), не идентичный с **XXXIII**. При окислении **XXXV** $CrO_3$ образуется некоторое кол-во монокарбоновой к-ты $C_{18}H_{26}O_4$ (**XLIII**), что указывает на окисление вторичного гидроксила с последующим декарбоксилированием вследствие наличия системы β-кетокислоты. При нагревании **XXXV** с $(CH_3CO)_2O$ получается соединение $C_{23}H_{30}O_7$ (**XLIV**), в котором ацетилированы два гидроксила. В этих условиях **XXXVI** превращается в изомерный **XLIV** ангидрид (**XLV**). Оба в-ва (**XLIV** и **XLV**) образуются за счет ангидридизации карбоксилов в 3 и 9 положениях. **XXXVII** и **XXXVIII** не окисляются $HJO_4$, доказывая этим, что лактонный кислород не находится в вицинальном положении к первоначальной вторичной OH-группе в кольце A. Продукт, полученный подкислением щел. р-ра **II**, хроматографировали на колонке $SiO_2$. Выделили 10% **I**, 40% изомера **I** (**XLVI**), не являющегося **XI** и не окисляющегося перйодатом. Хроматографированием продукта обработки **XXXI** щелочью выделены два в-ва (**XLVII** и **XLVIII**). **XLVIII** является дикарбоновой к-той. **XLVIII** быстро окисляется $HJO_4$ и в кислой и в щел. среде, **XLVII** медленно

I R=O'H, R=$CH_2$
XXX R=OH, R'=$CH_2$, $\Delta^{4(11)}$
LVII R=H, R'=$CH_3$+OH
LVIII R=H, R'=$CH_2$

окисляется в щел. среде. При гидрировании **XLVIII** присоединяет 1 моль $H_2$. При щел. обработке к **XXXI** присоединяются два моля $H_2O$, один из которых служит для гидролиза лактонной группы. Одна из двойных связей **XXX** у **XLVIII** отсутствует, следовательно, **XLVIII** не просто продукт гидролиза лактонного цикла, но возникает в результате гидратации двойной связи, причем образующаяся OH-группа вицинальна к алкильному O лактонной группы. При бромировании **XXX** получают два монобромпроизводных $C_{19}H_{21}O_6Br$ (**XLIX** и **L**). **XLIX** дает моноацетильное производное (**LI**). Метиловый эфир **LI** (**LII**) не содержит OH-групп. При бромировании **XXX** OH-группа превращается в карбонильную и происходит вагнеровская перегруппировка колец C и *D* с образованием монобромсоединения (**LIII**). При обработке **XLIX** Zn + + $CH_3COOH$ получен **IX**. Из нейтр. фракции, полученной при гидрировании **LIII** с Pt (из $PtO_2$), выделен метиловый эфир монобром-**I** (**LIV**), а из кислой — продукт гидрогенолиза лактонного кольца (**LV**). Озонированием **LII** получена монокарбоновая к-та $C_{22}H_{25}O_{10}Br$ (**LVI**). При кипячении **LVI** с $H_2SO_4$ выделяется 0,5 моля $CO_2$. Легкость декарбоксилирования показывает, что **LVI** является β-оксокарбоновой к-той. Отсюда двойная связь **XLIX** и **XXX** находится у $C_{(4)}$ — $C_{(11)}$. Алкильный кислород лактонной группы является аллильным к двойной связи, что доказывается легкостью гидрогенолиза при каталитич. гидрировании **XXX** и **XLVI**. Так как двойная связь находится у $C_{(4)}$ — $C_{(11)}$, то алкильный кислород лактонного кольца может быть у $C_{(12)}$ или $C_{(10)}$. Так как ароматизация **XXX** происходит легко (РЖХим, 1958, № 6, 18160), положение C-12 невозможно. Таким образом установлено строение **XXX**, **XLIX** и **I**. Лактонная группа гиббереллинов, по-видимому, δ-лактонная. **XXXI** гидрирован над Pt (из $PtO_2$). Выделены метиловый эфир дигидро-**I**, т. пл. 235—238°, **XXXII**, т. пл. 212—216°, и **XXXIII**, т. пл. 224°. Диметиловый эфир **XXXII**, т. пл. 130—132°. Диметиловый эфир **XXXIII**, т. пл. 204—205°. Из смеси, полученной гидрированием **XXX**, выделены дигидро-**I**, т. пл. 270—272°, **XXXIV**, т. пл. 268—270°, **XXXV**, т. пл. 290—295°, и **XXXVI**, т. пл. 184—186°. Метиловый эфир **XXXIV**, т. пл. 242—244°, диметиловый эфир **XXXV**, т. пл. 204°, диметиловый эфир **XXXVI**, т. пл. 140°. **XLII**, т. пл. 258—260°. **XLIII** получен окислением **XXXV** $CrO_3$, т. пл. 198—200°. **XLIV** и **XLV** получены обработкой **XXXV** и соответственно **XXXVI** уксусным ангидридом, т. пл. 165—168° и 185,6° соответственно. **XXXVII** приготовлен обработкой **II** $LiAlH_4$, т. пл. 204°. **XXXIX**, т. пл. 148—150°, **XL**, т. пл. 198—200°. **XXXI** восстановлен $LiAlH_4$, т. пл. **XXXVIII** 208—210°. **XLI**, т. пл. 182—183°. **XXXVIII** при гидрировании с Pt (из $PtO_2$) дает **XXXVII**, далее гидрирование не идет. **II** нагрет с 0,5 н. NaOH. Выделены: **I** и **XLVI**, т. пл. 154° и 216—218°. Кипячением **XXXI** с 0,1 н. NaOH получены **XLVII** и **XLVIII**, т. пл. 152—154°. **XXX** обработан р-ром $Br_2$ в тетрагидрофуране при т-ре от —5 до —0°. Выделены **XLIX**, т. пл. 242—244°, и **L**, т. пл. 268—270°. **XLIII**, т. пл. 214—216°, **LI**, т. пл. 175°, **LII**, т. пл. 178—180°, метиловый эфир **L**, т. пл. 202—204°. **XLIII** гидрирован с Pt (из $PtO_2$). Выделены **LIV**, т. пл. 264—266° и **LV**, т. пл. 206°. **IX** получен кипячением **XLIX** с Zn + $CH_3COOH$, т. пл. 245°. **LII** озонирован и продукт перегнан с паром. Выделена к-та **LVI**. Ее декарбоксилировали кипячением с 33%-ной $H_2SO_4$.

*54*. Изучена связь между строением **I** и гиббереллина $A_2$ (**LVII**) и установлено строение **LVII** и гиббереллина $A_4$ (**LVIII**). При обработке метилового эфира моноацетил-**LVII** $POCl_3$ и пиридином получено 60% метилового эфира моноацетил-**LVIII** (**LIX**) (РЖХим, 1960, № 9, 35035) и 40% смеси двух его изомеров (**LX**) и (**LXI**), что доказано озонолизом дегидратированных в-в **LIX**, **LX** и **LXI**. В случае **LIX** образуется $CH_2O$ и 5-членный циклич. кетон, $C_{21}H_{26}O_7$, т. пл. 189—190°, содержащий лактонное кольцо, карбометоксильную группу и ацетильный карбонил, что указывает на присутствие экзоциклич. $CH_2$-группы, связанной с 5-членным циклом в молекуле **LIX**. Смесь **LX** и **LXI** при озонолизе дает кетокислоту $C_{22}H_{28}O_9$ (**LXII**), т. пл. 250—252° (разл.), и нейтр. кетон $C_{22}H_{28}O_8$ (**LVIII**), т. пл. 204—205°. ИК-спектры показывают, что положения C — C двойной связи у **LX** и **LXI** должны быть $C_{(14)}$ — $C_{(15)}$ и $C_{(7)}$ — $C_{(15)}$ соответственно. Окисление **LXIII** с NaOBr дает дикарбоновую к-ту, $C_{18}H_{22}O_8$, т. пл. 93—95° (разл.), идентичную с продуктом гидролиза к-ты, полученной озонолизом **I** (РЖХим, 1958, № 17, 57648). Идентичность этих двух в-в подтверждает, что вторичный гидроксил и лактонная и карбоксильная группы **LVII** находятся в том же положении, что и у **I**. Таким образом, ф-лы **LVII** и **LVIII** установлены. Дальнейшее доказательство правильности предложенной для **LVII** ф-лы получено при отщеплении ацетильных групп от диацетильного производного α-кетола, образующегося при озонолизе **I**. Положение алкильного кислорода лактонной группы у $C_{(10)}$ доказано следующим образом. При дегидратировании вторичных и третичных OH-групп метилового эфира **VII** $POCl_3$ и пиридином получено диангидросоединение (**LXIV**) $C_{20}H_{24}O_4$, т. пл. 145—146°, которое при каталитич. гидрировании превращено в тетрагидро-**LXIV**, т. пл. 167—168°. Восстановление тетрагидро-**LXIV** $LiAlH_4$ дает диол $C_{20}H_{32}O_4$ (**LXV**), т. пл. 200—202°, и триол $C_{19}H_{32}O_3$ (**LXVI**), т. пл. 169—170°. **LXV** — продукт восстановления только лактонной группы исходного в-ва, а **LXVI** — и лактонной и карбометоксильной групп. При ацетилировании **LV** образуется моноацетил — **LXV**, а из **LXVI**-диацетил-**LXVI**, т. пл. 201—202°. **LXV** и **LXVI** имеют гидроксильную группу, не окисляемую $CrO_3$, т. е. третичную, полученную из лактон-

ного кислорода. Таким образом, подтверждено соотношение между LXVII и LVIII, установленное ранее (см. РЖХим, 1960, № 9, 35035). К. Бокарев

**6Ж384. Некоторые новые реакции и продукты реакций апогоссипола и дезапогоссипола.** Shirley David A., Alley Peggy W. Some new reactions and reaction products of apogossypol and desapogossypol. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 8, 1391—1394 (англ.).—Дезапогоссипол (I) приготовлен деметилированием гексаметилового эфира **I** (**II**). **I** превращен в гексаацетат **I** (**III**), тетраацетат дезапогоссиполона (IV) и в октаацетат гидродезапогоссиполона (**V**). Для гексааллилового эфира апогоссипола (**VI**, **VII** апогоссипол) проведена перегруппировка Кляйзена и окисление $H_2O_2$ гексаметилового эфира апогоссиполона. Смесь 3,5 ммоля II и 6 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ в атмосфере $N_2$ нагревают 10 час. при 195—200°, получают 330 *мг* **I**, т. разл. > 280°, гидрат (1,5 моля $H_2O$), т. пл. 190—193°.

I R=R'=H
III R= *изо*-$C_3H_7$, R'=H
VII R= *изо*-$C_3H_7$, R'=CHO

III получают из I действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, выход 74%, т. пл. 270—274° (из этилацетата-петр. эф.) При окислении 200 *мг* III $CrO_3 + H_2SO_4$ получают **IV**, выход 35 *мг*, т. пл. 137—140° (из этилацетата-петр. эф.). Восстановление **III** Zn-пылью дает **V**, т. пл. 258—261° (из этилацетата-петр. эф.). Смесь 0,011 моля VII, 0,083 моля $CH_2{=}CHCH_2Br$ и 12 *г* $K_2CO_3$ в 50 *мл* сухого ацетона кипятят 48 час., хроматографией на флоризиле (вымывание петр. эф.) получают **VI** в виде вязкого масла. Кипячение 2,5 *г* **VI** с 10 *г* $C_6H_5N(CH_3)_2$ и 5 *г* $(CH_3CO_2)O$ в течение 5 час. в атмосфере $N_2$ дает два продукта, т. пл. 115—120° и 200°. Они имеют одинаковые ИК-спектры и данные анализа и, очевидно, имеют строение 1,1',7,7'-тетраацетокси-3,3'-диметил-4,4',8,8'-тетрааллил-5,5'-диизопропил-6,6'-диаллилокси-2,2'-бинафтила. При окислении 80 *мг* **VII** в 15 *мл* абс. спирта 1 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ при 45° с 1 *мл* насыщ. р-ра $Na_2CO_3$ получают соответствующую диокись, выход 83%, т. пл. 242—245°. Аналогичное окисление **IV** дает диокись, выход 40%, т. пл. 237—241°. Приведены данные по ИК-спектру VI. В. Шибаев

**6Ж385. Изучение веществ *Trachelospermum asiaticum* Nakai var. *intermedium* Nakai. VI. Исследование структуры трахелозида (5).** Такано «Якугаку дзасси», 1959, № 11, 1449—1451 (японск.; рез. англ.).—В продолжение прошлой работы (сообщение V см. РЖХим, 1960, № 16, 65621) найдено, что к-та с т. пл. 163°, образующаяся при окислении трахелогенина (I) в щел. р-ре при 30—35° 1 молем 2%-ного $KMnO_4$, является 3-метокси-4-(3',4'-диметоксифенил)-масляной

Ia

к-той (II). Это подтверждено УФ- и ИК-спектром **II** и сравнением с образцом препарата **II**, приготовленным независимым синтезом. На основании полученных в работе и прежних данных I придано строение (**Ia**). 3,4-диметоксифенилуксусную к-ту этерифицируют кипячением (5 час.) с абс. спиртом и конц. $H_2SO_4$, получают этиловый эфир (III), т. кип. 191°/25 *мм*. К смеси 1 моля III и 1 моля $C_2H_5ONa$ при 80° добавляют по каплям 1,25 моля $CH_3CN$, нагревают 10 час. при 110°, охлаждают, обрабатывают ледяной водой, промывают эфиром, водн. р-р подкисляют разб. $H_2SO_4$, извлекают эфиром, получают 3,4-диметоксифенилацетилацетонитрил (IV), т. пл. 125° (из сп.). Р-р **IV** в абс. спирте при 0° насыщают сухим HCl, через 12 час. (~20°) выпаривают в вакууме, остаток гидролизуют нагреванием со смесью воды, спирта и конц. HCl в течение 30 мин., получают этиловый эфир 4-(3',4'-диметоксифенил)-ацетоуксусной к-ты (**V**), т. кип. 173°/8 *мм*. 1 моль V в спирте добавляют по каплям к р-ру 1 моля $NaBH_4$ в спирте, на другой день подкисляют $H_2SO_4$, извлекают эфиром, к-ту этерифицируют (абс. $CH_3OH$, $CH_3J$, $Ag_2O$, кипячение 2 часа), полученный метиловый эфир омыляют 10%-ным водно-метанольным NaOH (кипячение 4 часа) и получают II. Л. Яновская

**6Ж386. DL-мариндинин (дигидрокаваин) и родственные 6-арил-5,6-дигидро-4-метоксипироны-2.** Viswanathan K., Swaminathan S. *dl*-marindinin (dihydrokawain) and some related 6-aryl-5,6-dihydro-4-methoxy-2-pyrones. «Proc. Indian Acad. Sci.», 1960, **A52**, № 2, 63—68 (англ.).—Реакцией Реформатского получен DL-мариндинин (**I**) и ряд 6-арил-5,6-дигидро-4-метоксипиронов-2 (6-арил-**II**). К смеси 80 *г* ацетоуксусного эфира и 70 *г* метилового эфира ортомуравьиной к-ты прибавляют 1,5 *мл* конц. $H_2SO_4$. Через 24 часа (0°) и 24 часа (~20°) добавляют безводн. $K_2CO_3$, выделяют этиловый эфир γ-бром-β-метоксикротоновой к-ты (**III**), выход 25 *г*, т. кип. 186—192°. Смесь 0,05 моля альдегида, 0,05 моля **III** и 0,05 *г-атом* Zn-пыли в 80 *мл* $C_6H_6$ осторожно нагревают до начала р-ции, после прекращения бурной р-ции кипятят 3,5 часа, разлагают р-ром $NH_4Cl$, экстрагируют $C_6H_6$. Получены следующие 6-арил-II (приведены альдегид, арил, выход в %, т. пл. в °С): коричный, стирил, 33,5, 145—146; гидрокоричный, β-фенилэтил (т. е. I), 8,6, 72—73; бензальдегид, фенил, 31, 143—144; пиперональ, 3,4-метилендиоксифенил, 54,5, 158—159; *п*-анисовый, *п*-анизил, 31, 95—96; α-нафтальдегид, α-нафтил, 26, 154—155; I получен также с выходом 57,5% при гидрировании 1 *г* DL-каваина в 50 *мл* $CH_3OH$ над 30%-ным Pd/C (3,6 *ат*, 12 мин.). Л. Аксанова

**6Ж387. Галохромизм продигиозина.** Stefanye David. Halochromism studies on prodigiosin. «J. Organ. Chem.», 1960, **25**, № 7, 1261—1262 (англ.).—Изменение окраски продигиозина (**I**) из желтой в красную не зависит от природы р-рителя и вызывается оксониевым ионом, играющим роль к-ты Льюиса по отношению к **I**. Константа кислотной диссоциации **I**: $k_a = 3{,}23 \cdot 10^{-8}$ и $pK_a = 7{,}51$ (25°). Вода, свободная от $CO_2$, и хорошо очищ. спирты не вызывают покраснения желтого р-ра **I** в ацетоне. Кристаллогидраты Zn-, Mg-, $NH_4$- и Cu-сульфатов в таком р-ре постепенно дегидратируются, изменяя его окраску. Ю. Оводов

**6Ж388. Структура телефоровой кислоты.** Aghoramurthy K., Sarma K. G., Seshadri T. R. The structure of thelephoric acid, «Tetrahedron Letters», 1960, № 16, 4—10 (англ.).—Уточнена предложенная ранее (РЖХим, 1960, № 11, 42918) структура телефоровой к-ты (**I**). Исследование ИК- и рентгеновских спектров образцов I из лишайников *Lobaria isidiosa* Wain., *L. retigera* и плесени *Hydnum aurantiacum* Batsch показало, что их спектры почти не отличаются между собой, но отличаются от спектра образца, выдержанного 7 час. при 200° в глубоком вакууме. Очевидно, естественные образцы содержат главным образом в-во I и немного (**II**), нагревание приводит к увеличению кол-ва **II**. Образование двух метиловых эфиров **I** (Kögl F. и др., Ann., 1930, **482**, 105) может быть объяснено на этой основе: главный продукт с т. пл. 254—256° является гептаметиловым эфиром лейкотелефоровой к-ты (**III**), а побочное в-во — это пентаметиловый эфир гидратированной формы (**IV**). При восстановлении и метилировании **I** в водн. среде со щел. $NaHS_2O_4$ и $(CH_3)_2SO_4$ получен только **III**. **I** образует триацетат (**V**) и лейкопентаацетат (**VI**), вместо пентаацетата и лейкогептаацетата, возможно, в процессе ацетилирования происходит дегидратирование с образованием фуранового кольца. Длительное кипячение **I** с водн. HJ приводит к образованию нор-лейкотелефоровой к-ты, которая дает пентаацетильное произ-

водное и пентаметиловый эфир, что может быть объяснено дальнейшей дегидратацией с образованием (VII). Хроматографией на бумаге продуктов щел. окисления

II R=H; III R=R[1]=R[2]=R[3]=$CH_3$, R[4]=R[5]=$OCH_3$; IV R=R[1]=R[2]=R[3]=$CH_3$, R[4]=R[5]=O; V R=$CH_3CO$; VI R=R[1]=R[2]=R[3]=$CH_3CO$, R[4]+R[5]=O

I $H_2O_2$ установлено наличие не менее двух к-т, которые не соответствуют пиперониловой или ортопипериниловой к-там. Попытка окисления I $(CH_3COO)_4Pb$ в производные пульвиновой к-ты оказалась неудачной. Приведены данные УФ-спектра ацетата VII.

Л. Шахновский

**6Ж389. Потенциальные противораковые вещества. I. Ароматическая система подофилотоксина (часть А).** Pettit George R., Alkalay David S. Potential cancerocidal agents. I. The aromatic system of podophyllotoxin (part A.), «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 8, 1363—1365 (англ.).—Синтезирован ряд аналогов подофиллотоксина, содержащих окисленную ароматич. систему и вторичную аминогруппу. К р-ру 1 моля *n*-метоксиацетофенона, 1,1 моля хлоргидрата диэтаноламина, 1 *мл* конц. HCl в 150 *мл* спирта добавляют 60 *г* параформа, кипятят 2 часа, добавляют еще 30 *г* параформа, кипятят еще 1 час, выделяют β-*бис*-2-оксиэтиламино-4-метоксипропиофенон (I), выход 42,7%, т. кип. 126—134°/0,7—0,8 *мм*, т. пл. 58—59° (из этилацетата). Аналогично получены (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): β-*бис*-2-оксиэтиламино-3′,4′,5′-триметоксипропиофенон (II), 29,2, 108—115/ /0,07—0,01, —; хлоргидрат β-*бис*-2-хлорэтиламино-3′,4′,5′-триметоксипропиофенона, 14, —, 151 (из сп.); β-N-пиперидино-3,4,5-триметоксипропиофенон, —, —, 81,5 (из сп.-воды); β-N-морфолино-3,4,5-триметоксипропиофенон, 74,5, —, 95—96 (из сп.-воды). 0,0135 моля 3,4-метилендиоксибромбензола в 15 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) обрабатывают при —65° 6,8 *мл* 2 н. р-ра $C_4H_9Li$ в эфире, затем добавляют 0,0135 моля β-диметиламино-3,4,5-триметоксипропиофенона в 15 *мл* ТГФ, получают α-(2-диметиламиноэтил)-α-(3,4-триметоксифенил)-пипeрониловый спирт [III, R = $OCH_3$, R′= = $N(CH_3)_2$], выход 38%, т. пл. 138—139,5° (из ацетона-воды). Аналогично получены III (перечислены R, R′, выход %, т. пл. в°С): $OCH_3$, $N(C_2H_5)_2$, 46,7, 108 (из $CH_3OH$); $OCH_3$, N-пиперидил, 79, 146 (из сп.); $OCH_3$, N-морфолил (IIIa), 76, 161—162 (из водн. сп.); H, N-морфолил (IIIб), 89,5, 143—143,5 (из сп.). Для I, II, IIIa и IIIб приведены данные по ИК-спектру.

В. Шибаев

**6Ж390. Потенциальные противораковые вещества. II. Синтез 6,7-метилендиоксикарбостирила.** Pettit George R., Kalnins Malda V. Potential cancerocidal agents. II. Synthesis of 6,7-methylenedioxycarbostyril, «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 8, 1365—1367 (англ.).—Восстановление 3,4-метилендиокси-6-нитрокоричной к-ты в соответствии с работой Перкина (Perkin F. M., J. Chem. Soc., 1891, 59, 150) дало 3,4-метилендиокси-6-аминокоричную к-ту (I), а не 6,7-метилендиоксикарбостирил (II), как утверждали позже (Narang K. S. и др., J. Indian Chem. Soc., 1936, 13, 260). Взаимодействие $(CH_3CO)_2O$ с 6-аминопипероналиден-*n*-толуидином дало не II (Borsche W., Ried W., Leibigs Ann. Chem., 1943, 554, 269), а смесь 6-ацетаминопипероналиден-*n*-толуидина (III), т. пл. 186—188° (из $CH_3OH$) и 6-ацетаминопиперoналя (IV), т. пл. 161—162° (из $CH_3OH$). Для доказательства строения IV окислен $Ag_2O$ в 6-ацетаминопиперониловую к-ту (V), т. пл. 239—240° (из $CH_3OH$); V получена также восстановлением 6-нитропиперониловой к-ты $FeSO_4 + NH_4OH$. Обработка I горячей HCl-к-той (100°, 2 часа) дает II, выход 44%, т. пл. 351—353° (разл.). II синтезирован также по схеме: пиперональ → 2,3-метилендиоксианилин → 6,7-метилендиоксихинолин (VI) → N-окись VI (VII) → → II, 7 *г* VI в 50 *мл* лед. $CH_3COOH$ обрабатывают 8 *мл* 30%-ной $H_2O_2$, нагревают 16 час. при 70°, получают 54% VII, т. пл. 179—180°. Кипятят 5 час. р-р 1,8 *г* VII в 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выделяют 63% II. Приведены данные по ИК-спектрам II, III и IV.

В. Шибаев

**6Ж391. Лириоденин — азотсодержащий краситель древесины желтого тополя** Buchanan M. A., Dickey E. E. Liriodenine, a nitrogen — containing pigment of yellow poplar heartwood (Liriodendron tulipifera, L.). «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 8, 1389—1391 (англ.).—

Из древесины *Liriodendron tulifera* L. экстракцией смесью бензол-спирт (10 : 1), растворением в к-те и осаждением щелочью получен желтый пигмент лириоденин $C_{17}H_9O_3N$ (I), выход 0,06—0,08%, т. пл. 282° (из хлф.), оксим, т. пл. 271° (из бутанола). Окисление I $CrO_3 + H_2SO_4$ дает к-ту $C_{14}H_7O_4N$ (II), т. пл. 335—336°. При нагревании до т-ры плавления с $CaCO_3$ II декарбоксилируется, давая бензо-[g]-хинолиндион-5,10 (III), т. пл. 275—277° (не дает депрессии с заведомым образцом). Предложено строение I. Предполагают, что I содержит конденсированное четвертое кольцо (IV). Из маточных р-ров выделен второй желтый пигмент (V), выход 0,01%, т. пл. 235—236° (из сп.). Приведены данные УФ-спектров и кривые ИК-спектров для I, II, III, V.

В. Шибаев

**6Ж392. Изучение порфиринов. XVII. β-Ацетилдипиррилметаны; их конденсация в порфирины.** Kleinspehn George G., Corwin Alsoph H. Porphyrin studies. XVII. β-Acetyldipyrrylmethanes; their self-condensation to porphyrins. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2750—2755 (англ.).—Конденсацией 2 молекул 5-[(3-этил-4-метилпирролил)-2 - метил]-2,4-диметилпирролил-3-метилкетона (I), а также и 2 молекул 5-[(3-ацетил-4,5 - диметилпирролил-2)-метил]-3 - этил-4-метилпирролкарбоновой-2 к-ты (II) в присутствии $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ (III) получена смесь Cu-комплексов (МК) диацетилдейтеропорфиринов (МК IV). Судя по рентгенограммам, в обоих случаях образуется преимущественно один и тот же МК IV (МК IVa); по данным спектров видимой области, он является МК 1,5-диацетил-3,7-диэтил-2,4,6,8-тетраметилпорфирина. Получение смеси МК IV объяснено перемещением монопиррильных фрагментов, причем образуются пары изомеров. К р-ру 31,8 *г* этилового эфира (ЭЭ) 4-этил-3,5-диметилпирролкарбоновой-2 к-ты в 160 *мл* сухого $C_6H_6$ за 40 мин. прибавляют р-р 8,3 *мл* $Br_2$ в 80 *мл* $C_6H_6$, через

5 мин. быстро нагревают до кипения, разбавляют 240 *мл* сухого изооктана, охлаждают, выпавший продукт р-ции промывают смесью $C_6H_6$-изооктан (1 : 1) и сушат в вакууме; выход ЭЭ 5-(бромметил)-4-этил-3-метилпирролкарбоновой-2 к-ты (V) 77%. Конденсацией V с 2,4-диметилпирролил-3-метилкетоном по описанному методу (Schlesinger W. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2867) получают ЭЭ 5-[(4-ацетил-3,5-диметилпирролил-2)-метил]-4-этил-3 - метилпирролкарбоновой-2 к-ты (VI к-та), выход 32—59%; р-р 14 *г* ЭЭ VI в 105 *мл* спирта кипятят 3 часа с р-ром 3,5 *г* NaOH в 12,5 *мл* воды, выход VI 97%, т. пл. 220—225° (разл.; из водн. сп.). Из спирта VI кристаллизуется с 1 молем $C_2H_5OH$. Смесь 410 *мг* VI, 330 *мг* $NaHCO_3$, 5 *мл* воды и 16 *мл* $CH_3OH$ нагревают до почти полного растворения $NaHCO_3$, охлаждают, приливают р-р 340 *мг* $J_2$ в 5 *мл* $CH_3OH$ (0°), через 3 часа отделяют 5-[(3-этил-5-йод-4-метилпирролил-2)-метил]-2,4- диметил-3-пирролилметилкетон (VII), выход 79%. При нагревании VII до 210—230° в хинолине образуются этиопорфирин или родственные в-ва, не содержащие $CH_3CO$-групп. При нагревании VI в токе $N_2$ (190—220°, 11 мин.) образуется I, т. пл. 132—134° (из сп.+ вода; после возгонки в вакууме); поэтому для осуществления конденсации I можно исходить из VI. Смесь 50 *мг* VI и 1,5 *г* нафталина нагревают до 190°, охлаждают до начала затвердевания, вносят 45 *мг* III, снова нагревают (210°, 5,5 мин., затем 210—230°, 5,5 мин.), продукт р-ции хроматографируют из $CH_2Cl_2$ на $Al_2O_3$ и повторно на магнезоле, вымыванием $CH_2Cl_2$ и $CHCl_3$ выделяют несколько различных МК IV. В наибольшем кол-ве получен МК IVa, вымываемый $CHCl_3$ и ацетоном, выход 0,9%, при общем выходе суммы МК IV 2,4%. При объединении продуктов р-ции из ряда опытов выход МК IVa, $C_{32}H_{32}O_2N_4Cu$, возрос до 2,2%, т. разл. 344—348° (из хлф.-$CH_3OH$, 1 : 2). Для превращения в свободные основания отдельные МК IV растворяют в холодной конц. $H_2SO_4$, добавляют лед. $CH_3COOH$, затем воду и пиридин, упаривают жидкую фазу и полученные IV хроматографируют на $Al_2O_3$. Из 19,4 *мг* МК IVa в 5 *мл* конц. $H_2SO_4$ (0°) с добавлением 40 *г* льда получено 13,5 *мг* чистого IVa, $C_{32}H_{34}O_2N_4$ (из хлф.-$CH_3OH$, 1 : 1). 3-ацетил-4,5-диметилпирролкарбоновая-2 к-та (VIII) получена взаимодействием 3-аминобутанона-2 с Na-производным ЭЭ или метилового эфира 2,4-диоксовалериановой к-ты (80—85°, pH 5—7) по ранее описанному методу (Piloty O., Blömer A., Ber., 1912, 45, 3752): выход VIII до 18%. Смесь 20,8 *г* VIII, 35 *г* $KHCO_3$ и 230 *мл* спирта кипятят, прибавляют 30 *мл* $(C_2H_5)_2SO_4$, кипятят 90 мин., получают ЭЭ VIII, выход 74%, т. пл. 138,5—140° (из сп.). При гидрировании 15,5 *г* ЭЭ VIII с 5 *г* норита А + 2,5 *мл* 10%-ного р-ра $PdCl_2$ в 250 *мл* спирта (36 час., 2,2 *ат*) образуется ЭЭ 3-этил-4,5-диметилпирролкарбоновой-2 к-ты (IX), выход 52%. Бромированием IX (как при синтезе V) получен ЭЭ 5-(бромметил)-3-этил-4-метилпирролкарбоновой-2 к-ты (X), выход 68%. Декарбоксилирование VIII в медленном токе $N_2$ привело к 4,5-диметил-3-пирролилметилкетону (XI), выход 64—74%. При конденсации XI и X (аналогично получению ЭЭ VI) образуется ЭЭ II, выход 16—26%, т. пл. 170—171° (из $CH_3OH$ или толуола). Омыление ЭЭ II (как ЭЭ VI) приводит к II, выход 90%, т. пл. 141—146° (разл.; из сп.+ вода). Конденсацию II проводят аналогично VI (25 *мг* II, 90 *мг* III и 750 *мг* нафталина), получают смесь МК IV, преимущественно МК IVa, выход 1,1%, несколько лучше растворимый в диоксане, чем МК IVa из I. Оба МК IVa отдельно хроматографируют в $CHCl_3$ на магнезоле, получают по 2 полосы, нижние полосы вымывают, получают хроматографически и рентгенографически идентичные в-ва. Приведены цифровые данные спектров видимой области отдельных IV и МК IV и ИК-спектра МК IVa. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 24, 96682.

А. Краевский

**6Ж393. Химия бактерий. Часть VIII. Синтез виолацеина и родственных соединений.** Ballantine J. A., Beer R. J. S., Crutchley D. J., Dodd G. M., Palmer D. R. The chemistry of bacteria. Part VIII. The synthesis of violacein and related compounds. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2292—2299 (англ.).—Синтезом виолацеина (I) подтверждено его строение как *транс*-5-(5-оксииндолил-3)-3-(оксиндолилиден-3)-2- оксопирролина (см. сообщение VII РЖХимБх, 1958, № 22, 28898). Синтезированы второй пигмент ***Chromobacterium violaceum*** 5-(индолил- 3)-3- (оксиндолилиден-3) -2-оксопирролин, или дезокси-I (II), и несколько более простых аналогов I. Проведена р-ция превращения лактонов типа лактона 4-окси-2-(оксиндолилиден-3)-4-фенилбутен-3-овой к-ты (III) действием $NH_3$ в соответствующие лактамы, впервые описанная в индольном ряду. При пропускании $NH_3$ через кипящую суспензию 0,5 *г* лактона 4-(1-ацетил-5-метоксииндолил-3)-4-окси-2-(оксиндолилиден-3-)-бутен-3-овой к-ты в 90%-ном спирте (4 часа) образуется метиловый эфир (МЭ) I, выход 75 *мг*, т. пл.> 310°; он же получен из I действием $CH_2N_2$, выход 4%. При нагревании 3 часа 215 *мг* МЭ I с 200 *мл* 5%-ного р-ра HBr в $CH_3COOH$ получают 130 *мг* I, $C_{20}H_{13}O_3N_3 \cdot {}^1/_2C_3H_6O$ (после очистки экстракцией ацетоном). При метилировании I или МЭ I действием $(CH_3)_2SO_4 + K_2CO_3$ в ацетоне образуются описанный ранее (см. ссылку выше) тетраметил-I (IV), т. пл. 128°, затем 220° (из бзл.), 220° (из этилацетата) и нерастворимое в-во, выход которого возрастает при большом избытке $K_2CO_3$; последнее действием $(CH_3CO)_2O$ + + $CHCOONa$ превращено в диацетат МЭ I, т. пл. 315° [из $(CH_3CO)_2O$]; предполагается, что в присутствии избытка $K_2CO_3$ оксиндольное кольцо I размыкается и образуется К-соль к-ты. Ацетилирование 1 *г* I в тех же условиях приводит к смеси 250 *мг* растворимого в $C_6H_6$ тетраацетата I, т. пл. 300° (из бзл.), и 500 *мг* триацетата I (V), т. пл.> 300°. При метилировании V (как I) образуется преимущественно триацетилметил-I (VI), т. пл. 257—258°, а при избытке $K_2CO_3$ — диацетилдиметил-I, т. пл. 275°. Действием $NH_3$-газа на р-р 0,2 *г* VI в кипящем спирте (2 часа) получен 1-(N-)-метил-I, выход 0,1 *г*, т. пл.>300° (из ацетона). Через суспензию 4 *г* лактона 4-(1-ацетилиндолил-3)-4-окси-2-(оксиндолилиден-3)-бутен-3-овой к-ты (см. РЖХим, 1958, № 16, 54164) в 300 *мл* 90%-ного спирта пропускают ток $NH_3$ (4 часа), получают II, выход 2,7 *г*, т. пл. >300° (из ацетона). При метилировании 0,5 *г* II (как I) образуется триметил-II (VII), выход 0,31 *г*, т. пл. > 300° (из этилацетата). Ацетилирование II (как I) приводит к диацетату II, выход почти ~100%, т. пл. > 300° (из ацетона); метилированием 0,35 *г* его с избытком $K_2CO_3$ получено 0,13 *г* 3-(1-ацетил-3-оксиндолилиден)-1-метил-5-(1-метилиндолил-3)-2 - оксопирролина (VIII), т. пл. 268—271° (из бзл.). Через суспензию 100 *мг* VIII, в кипящем спирте пропускают ток $NH_3$ (2 часа), получают 1-метил-5-(1-метилиндолил-3)-3-(оксиндолилиден-3)-2-оксопирролин, выход 20 *мг*, т. пл. 285—290° (из бзл.), при метилировании дает VII. Нагреванием (1 час) 0,5 *г* лактона 4-(1-ацетилиндолил-3)-4-оксибутен-3-овой к-ты с 30 *мл* $NH_4OH$ (*d* 0,88) получен амид γ-(индолил-3)-γ-оксомасляной к-ты (IX), выход 385 *мг*, т. пл. 214° (из сп.); метиламид той же к-ты (X), т. пл. 207° (из ацетона). При нагревании 250 *мг* IX, в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (1 час) образуется нитрил γ-(1-ацетилиндолил-3)-γ-оксомасляной к-ты (XI), выход 0,2 *г*, т. пл. 199° (из $CH_3OH$). При конденсации 250 *мг* X с 160 *мг* изатина (XII) в кипящем $(CH_3CO)_2O$ образуется 380 *мг* 5-(1-ацетилиндолил-3)-3-(1-ацетилоксиндолилиден-3-)-1-метил-2-оксопирролин (XIII), выход 380 *мг*, т. пл. 275—280° (из бзл.). Суспензию 100 *мг* XIII в 50 *мл* спирта с 1 *мл* 50%-ного водн. р-ра. KOH кипятят (4 часа, в атмосфере $N_2$), добавляют $NH_4Cl$, пропускают при подогревании ток $NH_3$ (3 часа), получают 12 *мг* II. Метилированием XIII с избытком $K_2CO_3$ полу-

чен **VIII**. Для выделения природного **II** ацетоновый маточный р-р после получения природного **I** упаривают, остаток (масло) повторно извлекают $C_6H_6$, затем этилацетатом, р-р хроматографируют на $Al_2O_3$ с проявлением этилацетатом и $CHCl_3$ и вымывают **II** ацетоном. Описанным ранее методом (Walton, J. Chem. Soc., 1940, 438) из лактона 4-окси-4-фенилбутен-3-овой к-ты (**XIV**) с $CH_3NH_2$ получен 2-окси-1-метил-5-оксо-2-фенилпирролидин (**XV**), т. пл. 132—135°; с $NH_3$ в этих условиях **XIV** превращается в β-бензоилпропионамид (**XVI**). т. пл. 123—125° (из воды). При кипячении р-ра 1 *г* **XVI** и 0,8 *г* **XII** в 10 *мл* $CH_3OH$ с 2 *мл* конц. HCl (30 мин.) образуется 3-(оксиндолилиден-3)-2-оксо-5-фенилпирролин (**XVII**), выход 1,3 *г*, т. пл.>300° (из ацетона); он же получен пропусканием тока $NH_3$ через кипящую суспензию 1 *г* **III** в 750 *мл* 90%-ного спирта (3 часа), выход **XVII** 0,5 *г*. При нагревании 1 *г* **XVII** с 1 *г* $CH_3COONa$ в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (10 мин.) образуется 3-(1-ацетилоксиндолилиден-3)-2-оксо-5-фенилпирролин (**XVIII**), выход 0,6 *г*, т. пл.> 300° (из ацетона); он же получен нагреванием 0,8 *г* **XII** с 1 *г* **XVI** в 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (30 мин.), выход **XVIII** 0,9 *г*. Смесь 0,8 *г* 1-метилизатина (**XIX**), 1 *г* **XVI** и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают (30 мин.), получают 3-(1-метилоксиндолилиден-3)-2-оксо-5-фенилпирролин (**XX**), выход 1 *г*, т. пл. > 300° (из ацетона); он же образуется при пропускании тока $NH_3$ через кипящую суспензию 1 *г* лактона 4-окси-2 - (1-метилоксиндолилиден-3)-4 - фенилбутен-3-овой к-ты в 90%-ном спирте, выход **XX** 0,7 *г*. При нагревании смеси 0,8 *г* **XII**, 1 *г* **XV**, 10 *мл* $CH_3OH$ и 2 *мл* конц. HCl (30 мин.) образуется 1-метил-3-(оксиндолилиден-3)-2-оксо-5-фенилпирролин (**XXI**), выход 0,9 *г*, т. пл. 254° (из этилацетата). Кипячением смеси 0,5 *г* **XVIII**, 0,5 *г* $K_2CO_3$, 3 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 150 *мл* ацетона (24 часа) получен 1-(N)-метил **XVIII** (**XXII**), выход 0,3 *г*, т. пл. 248° (из бзл.); он же образуется при конденсации **XII** и **XV** в горячем $(CH_3CO)_2O$. Деацетилирование **XXII** ($NH_3$ в кипящем спирте) привело к **XXI**. Конденсацией 0,8 *г* **XIX** с 1 *г* **XV** в 4 *мл* кипящего $(CH_3CO)_2O$ (30 мин.) получен ди-N-метил-**XVII** (**XXIII**), выход 0,9 *г*, т. пл. 203° (из этилацетата); он же образуется при метилировании **XVII** или **XX**. Из 1 *г* **XVII** кипячением с 1 *г* $CH_3COONa$ и 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (1 час) с последующей обработкой $C_6H_6$ получено 500 *мг* нерастворимого в $C_6H_6$ **XVIII** и 200 *мг* ди-N-ацетил-**XVII** (**XXIV**), т. пл. 260° (из бзл.). Смесь 7 *г* **XII**, 10 *г* лактона 4-*n*-ацетоксифенил-4-оксибутен-3-овой к-ты и 1 *мл* пиридина нагревают в спирте 30 мин., получают лактон 4-*n*-ацетоксифенил-4-окси-2-(оксиндолилиден-3-)-бутен-3-овой к-ты, выход 13 *г*, т. пл > 300° (из ацетона); через кипящий р-р 10 *г* последнего в 1500 *мл* 95%-ного спирта пропускают ток $NH_3$ (5 час.), выделяют 5-*n*-оксифенил-3-(оксиндолилиден-3-)-2-оксопирролин (**XXV**), $C_{18}H_{12}O_3N_2 \cdot {}^1/_2C_3H_6OH$, выход 7 *г*, т. пл. > 300° (из ацетона), при метилировании образует МЭ ди-N-метил-**XXV**, $C_{21}H_{18}O_3N_2$ (**XXVI**), т. пл. 188° (из ацетона). Приведены данные УФ- и видимого спектров природных **I** и **IV** и синтетич. **I**, МЭ **I**, **II**, **IV**, **VII**, **IX**, **X**, **XV**, **XVI**, **XVII**, **XXIII**, **XXV** и **XXVI**, а также ИК-спектров **I**, **II**, **IV**, **VII**, **XI**, **XVII**, **XVIII**, **XX**, **XXI**, **XXII**, **XXIII**, **XXIV** и **XXVI**. А. Краевский

**6Ж394. Об оммохромах. XVIII. Модельные опыты по вопросу построения оммохромов: конденсация оксихинонов с *о*-аминофенолами.** Butenandt Adolf, Biekert Ernst, Schäfer Wolfram. Über Ommochrome. XVIII. Modellversuche zur Konstitution der Ommochrome: Die Kondensation von Hydroxy-chinonen mit *o*-Aminophenolen. «Liebigs Ann. Chem.», 1960. **632**, № 1—3, 134—143 (нем.).—При конденсации 2-оксинафтохинона-1,4 (**I**) или 4,6-диоксихинолинхинона-5,8 (**II**) с производными *о*-аминофенола (**III**) образуются соответствующие феноксазоны (ФОА), лежащие в основе строения молекулы оммохромов. Максим. выход ФОА получен при введении в р-цию 2 молей **III** на 1 моль хинона. С уменьшением силы **III** как основания выход ФОА падает за счет увеличения выхода побочного продукта конденсации — анилинонафтохинона. Смесь 2 ммолей **I**, 4 ммолей **III** и 15 *мл* 90%-ной $CH_3COOH$ нагревают (2 часа, 100°), выливают в воду, добавляют NaOH, осадок отделяют, растворяют в $C_6H_6$, хроматографируют на $Al_2O_3$ с вымыванием смесью $C_6H_6$-этилацетат (4 : 1), получают 3,4-бенз-ФОА-2 (**IV**), выход 57%, т. пл. 192° (из бзл.). При замене **I** на 2-О-метил-**I** и применении лед. $CH_3COOH$ выход **IV** 51%. Из 10 ммолей 2-амино-4-метилфенола и 5 ммолей **I** в 10 *мл* лед. $CH_3COOH$ (нагревание 90 мин.) аналогично получен 3,4-бенз-6-метил-ФОА-2 (**V**), выход 71%, т. пл. 211—212°, а из 8 ммолей 2-амино-4,6-диметилфенола (**VI**) и 4 молей **I** — 3, 4-бенз-6,8-диметил ФОА-2 (**VII**), выход 97%, т. пл. 213—214° (оба из сп.); при иных соотношениях **VI** и **I** (1 : 1 и 1 : 2), выход **VII** соответственно 50 и 38%. Смесь 8 ммолей 2-амино-4-хлорфенола и 2 ммолей **I** в 50 *мл* лед. $CH_3COOH$ нагревают (100° 6 час.), осадок 2-(2-окси-5-хлоранилин)- нафтохинона-1,4 отделяют фильтрат выливают в воду, экстрагируют $C_6H_6$, очищают на $Al_2O_3$; выделяют 3,4-бенз-6-хлор-ФОА-2 (**VIII**), выход 63%, т. пл. 236—237° (из сп.). Смесь 4 ммоля 2-амино-4,6-дихлорфенола и 2 ммоля **I** в 50 *мл* лед. $CH_3COOH$ кипятят 4 часа, выливают в воду, осадок экстрагируют 50 *мл* теплого $C_6H_6$, 2-(2-окси-3,5-дихлоранилино)-нафтохинон-1,4 отделяют, р-р хроматографируют на $Al_2O_3$, вымывают $C_6H_6$-$CHCl_3$ (4 : 1), получают 3,4-бенз-6,8-дихлор-ФОА-2 (**IX**), выход 30%; т. пл. 221° (из сп.). Из 5 ммолей **I** и 10 ммолей 2-амино-5-нитрофенола в 40 *мл* лед. $CH_3COOH$ (кипячение 3 часа) аналогично получены: 2-(2-окси-4-нитроанилино)-нафтахинон-1,4, т. пл. 230—235°, и после очистки (как **IV**, но с вымыванием $C_6H_6$ + этилацетат, 9 : 1) — 3,4-бенз-7-нитро-ФОА-2 (**X**), выход 7,4%, т. пл. 264—265° (из бзл.). Смесь 1,5 ммоля **II**, 4 ммоля **VI** и 40 *мл* 70%-ной $CH_3COOH$ встряхивают 2 дня, через сутки отделяют осадок (102 *мг*), из которого хроматографированием на $SiO_2$ из $CHCl_3$ выделено в-во $C_{24}H_{24}N_2O_2$ (**XI**), т. пл. 206—207° (разл.; из сп.). Р-р после удаления **XI** выливают в 500 *мл* воды, выпавший продукт растворяют в $CHCl_3$, очищают, как **XI**, вымывают спиртом 4′-окси-3,4-пиридино-6,8-диметил-ФОА-2 (**XI**), выход 152 *мг*, не плавится до 360°. Аналогично из 2,5 ммолей **II** и 5 ммолей **III** в 110 *мл* 80%-ной $CH_3COOH$ (8 час., 60°) получен 4′-окси-3,4-пиридино-ФОА-2 (**XII**), выход неочищ. 430 *мг*, т. пл. 320—322° (из сп.), а из 10 ммолей **II** и 15 ммолей 2-амино-3-ацетилфенола в 40 *мл* 90%-ной $CH_3COOH$ (в токе $N_2$, 5 час. 100°) — 4′-окси-3,4-пиридино-5-ацетил-ФОА-2 (**XIII**), не плавится до 380° (из $CHCl_3$-петр. эф.). Приведены и обсуждены данные УФ-спектров **IV**, **V**, **VII**, **XIII**, 3,4-бенз-5-ацетил-ФОА (**XIV**), 3,4-бенз-5-карбоксиметил-ФОА и ксантомматина и данные ИК-спектров **IV**, **V**, **VII**, **XII** и **XIV**. Сообщение XVII см. РЖХим, 1959, № 21, 75100.

Ю. Малина

---

**См. также раздел** *Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики* **и рефераты:** Углеводы и родственные соединения 6Л56, 6С41, 6С230, 6С404. Терпены 6С414, 6С673, 6С680. Стероиды 6С339, 6С415. Алкалоиды 6С642, 6С653, 6С654, 6С655, 6С656. Витамины 6Л119. Антибиотики 6С133, 6С444—6С446, 6С451, 6С468. Аминокислоты и белки 6С135, 6С138, 6С140, 6С145, 6С163, 6С568, 6С569. Др. природные в-ва 6С102, 6С245

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ
# IV

Рефераты 6И1—6И375 **№ 6** 25 марта 1961 г.


## И. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *М. Л. Карапетьянц, Н. А. Ширяева*

**6И1. Развитие химической промышленности Азербайджана в текущей семилетке и задачи Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева.** Мовсумзаде М. М. «Азәрб. кимја ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 3, 3—6

**6И2. Польская химическая промышленность и перспективы ее развития.** Швентославски Е. Полската химическа промишленост и перспективите за нейното развитие. «Химия и индустрия» (Бълг.), 1960, **32**, № 4, 122—123 (болг.)

**6И3. Съезд по вопросам перспектив развития химической промышленности НР Сербии в период 1961—1965 гг.** Žeželj St. Savetovanje o perspektivnom razvoju hemiske industrije NR Srbije s posebnim osvrtom na period 1961—1965 godine. «Tehnika», 1960, **15**, № 8, «Hem. ind.», 13(14), № 8, 129—131 (сербо-хорв.)

**6И4. Современное состояние химической промышленности Австралии.** Nicholls C. E. C. The Australian chemical industry to-day. «Australas. Manufacturer», 1960, Annual, 124—125, 150 (англ.)

**6И5. Промышленное развитие шт. Гуджарат (Индия). Громадные возможности в будущем. Ориентировочный практический план.** Parekh M. D. Industrial development of Gujarat — Vast possibilities foreseen — A practical plan outlined. «Chem. Age India», 1960, **11**, № 2, 305—313 (англ.)

**6И6. Роль развития химической промышленности в общем росте промышленности шт. Махараштра (Индия).** Sathe T. R. Development of chemical industries in the industrial development of Maharashtra State. «Chem. Age India», 1960, **11**, № 2, 314—320 (англ.)

**6И7. Химическая промышленность Франции.** Roulleau J. Bertin. The French chemical industry. «Chem. Prod.», 1960, **23**, № 10, 466—467 (англ.)

**6И8. Модификация внутризаводского транспорта на химических заводах. I.** Фукамп Хисаси. «Кагаку кодзё, Chem. Factory», 1960, **4**, № 3, 44—48 (японск.)

**6И9. Измерения, производимые в контрольных лабораториях химических заводов.** Chang Andrew T. C. Work measurement in the control laboratory of chemical plants. «J. Industr. Engng», 1960, **11**, № 5, 406—410 (англ.)

**6И10. Проектирование технологического оборудования, обеспечивающее оптимальные с точки зрения экономики условия работы.** Taborek J. J. Design of process equipment to economic optimum. «Brit. Chem. Engng», 1960, **5**, № 11, 784—788 (англ.; рез. франц., нем., русск.)

**6И11. Исследовательская работа в химической промышленности.** Morton Frank. Pesquisa na indústria química. «Máquinas e constr.», 1960, **24**, março, 22—27, 16 (порт.; рез. англ., нем.)

---

**6И12. Основные вопросы организации труда и заработной платы в химической промышленности.** Бородкин В. И. Автореф. дисс. докт. экон. н., АН УССР, Киев, 1960

### ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, В. Г. Фастовский*

**6И13. Быстрый и точный способ определения плотности жидкостей при помощи гидростатических весов.** Schoeneck H., Wanninger W. Schnelle und genaue Bestimmung von Flüssigkeitsdichten mit hydrostatischen Waagen. «Chem.-Ingr-Techn.», 1960, **32**, № 6, 409—412 (нем.; рез. англ., франц.)

**6И14. Измерение плотности аэрированной воды.** Makowski Jerzy. Pomiar gęstości wody napowietrzonej. «Arch. hydrotechn.», 1960, **7**, № 1, 129—137 (польск.; рез. русск., франц.).—Рассмотрен метод измерения плотности аэрированной воды путем пропускания через такую воду $\gamma$-лучей. Указано, что этим методом можно измерять степень аэрации воды в водоемах и трубопроводах, не вводя при этом возмущений в систему. Отмечено, что описанный метод применим для определения плотности любой дисперсной системы. Из резюме автора

**6И15. Гидростатический метод измерения сжимаемости жидкости под высоким давлением.** Ехлаков А. Д., Родионов К. П. «Физ. металлов и металловедение», 1960, **9**, № 6, 932—935.—Описан метод, основанный на определении изменения веса твердого тела в жидкости при увеличении ее плотности под давлением. Даны результаты измерений сжимаемости керасинового и трансформаторного масла в зависимости от давления (до 5000 *кГ/см*$^2$) и т-ры (в пределах 20—80°). Из резюме авторов

**6И16. Уравнение состояния для жидкого аммиака.** Plank R. Eine Zustandsgleichung für flüssiges Ammoniak. «Kältetechnik», 1960, **12**, № 10, 282—283 (нем.)

**6И17. Изучение поля скоростей в аппаратах химической технологии методом электрогидродинамической аналогии.** Аэров М. Э., Никитина Н. И., Трайнина С. С. «Хим. пром-сть», 1960, № 3, 242—246.—

Указано, что метод электрогидродинамич. аналогии (ЭА) может быть использован при исследовании течения жидкости в пористой среде, когда преобладают силы трения, и течения жидкости в незаполненном насадкой пространстве, когда преобладают силы инерции; в некоторых аппаратах одновременно осуществляются оба вида течения. Приведены основные соотношения некоторых параметров, характеризующих электрич. и гидродинамич. поля, а также условия подобия, которые необходимо соблюдать при моделировании аппаратов, заполненных пористой средой. Кратко описаны установка и способ проведения опытов по моделированию аппаратов методом ЭА. Приведены графики распределения потенциалов и скоростей в аппаратах, целиком и частично заполненных пористой средой. Полученные результаты методом ЭА сопоставлены с данными, найденными способом массопередачи. И. Мезенцев

**6И18. Распределение турбулентного аналога вязкости и длина смешения в гладких трубах.** Rothfus R. R., Archer D. H., Sikchi K. G. Distribution of eddy viscosity and mixing length in smooth tubes. «A. I. Ch. E. Journal», 1958, **4**, № 1, 27—32 (англ.).—Аналитически исследованы профили турбулентного аналога вязкости *E* и определена длина смешения *L* для стабилизированного изотермич. потока несжимаемой жидкости в гладких трубах при Re $1{,}2 \cdot 10^3$—$3{,}2 \cdot 10^6$. Приведены графики для определения этих величин в переходном режиме. Указано, что для Re < 10 000 величина Re заметно влияет на величину и распределение *L* и *E*; при Re 3000—10 000 величина *E* достигает максим. значения и затем уменьшается при дальнейшем увеличении Re; для развитого турбулентного режима влияние величины Re на *E* и *L* относительно невелико и длина смешения в центре трубы близка к нулю. Рассмотрено распределение *E* и *L* при течении жидкости между двумя параллельными пластинками. В. Герцовский

**6И19. Номограмма для определения эквивалентного диаметра трубных пучков.**— Nomogram showing the diameter for heat exchanger tube bundles. «Brit. Chem. Engng», 1960, **5**, № 9, 660 (англ.)

**6И20. Опыт использования газодинамической теории моделирования к экспериментальному определению коэффициента газодинамического сопротивления магистральных газопроводов.** Кудряшев Л. И., Церерин В. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ», 1960, № 6, 119—121.—Предложена методика эксперим. определения коэф. газодинамич. сопротивления магистральных газопроводов: на произвольном расстоянии от начала газопровода устанавливается пьезометр; по разности показаний пьезометров в начале газопровода и точке измерения рассчитывается коэф. сопротивления, как для несжимаемой среды; по данным о начальном и конечном давлениях на перекачивающих станциях можно определить коэф. газодинамич. сопротивления, что позволяет рассчитать расход газа. Отмечено, что предлагаемая методика может явиться основой диспетчерского управления и автоматизации на магистральных системах. Б. Сумм

**6И21. III. Перекачивание жидкостей и газов. 5. Проблемы движения по трубопроводам вязких жидкостей.** Maker F. I. III. Tuyauteries (piping). 5. Problèmes spéciaux relatifs à l'écoulement des fluides visqueux. «Rev. Inst. franç. pétrole», 1959, **14**, № 12, 1697—1712 (франц.).—Рассмотрено распределение давления и расхода жидкости в разветвленных трубопроводах. Даны методы приведения длины трубопровода, разветвляющегося на 2 параллельных канала, к эквивалентной длине; при этом предполагается, что потеря давления в каждом канале независимо от его длины и диаметра одинакова. Приведены ур-ния и таблицы для расчета трубопроводов по эквивалентной длине. Для расчета сетей трубопроводов предложено использовать релаксационный метод, принцип которого заключается в рассмотрении потоков жидкости, движущейся по трубам, как сил и моментов, приложенных к системе; решение задачи сводится к приведению всех сил и моментов в равновесие путем последовательного приближения. Приведены термодинамич. ур-ния изотермич. течения жидкостей и газов по трубам. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 7, 26840. И. Рискин

**6И22. Определение расхода жидкости в трубах большого диаметра при помощи добавок трассирующего вещества.** Lee J. C. Tracer measurements on a large diameter pipe. «Chem. Engng Sci.», 1960, **12**, № 3, 191—197 (англ.; рез. франц., нем.).—Описан способ определения расхода и средней скорости потока жидкости с помощью введения в поток небольшого кол-ва нерадиоактивного трассирующего в-ва (ТВ); такое ТВ вводится в поток, а на некотором расстоянии от точки ввода производится отбор пробы, в которой определяется кол-во ТВ. Найдено, что зная кол-во ТВ в пробе можно с помощью теоретич. ур-ний вычислить расход и скорость потока, а также коэф. продольного перемешивания и кол-во осадка, отложившегося в исследуемом участке трубопровода. Рекомендовано в качестве ТВ использовать $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, а для анализа пробы применять полярографич. метод. Б. Сумм

**6И23. Трубопроводы в химической промышленности. 3. Соединения труб из различных материалов.** Bollen H. J. L. S. Leidingen in de chemische industrie. 3. Pijpverbindingen voor verschillende materialen in de chemische industrie. «Ingenieur (Nederl.)», 1960, **72**, № 11, Ch. 27 — Ch. 37 (гол.; рез. англ.).—Дана краткая классификация соединений труб. Приведены соображения о выборе жестких и разъемных соединений в зависимости от свойств материала и особенностей соединения. Рассмотрены жесткие и способные к расширению соединения труб. Сообщение 2 см. РЖХим, 1960, № 15, 61705. Из резюме автора

**6И24. К гидравлическому расчету прорези колпачка тарельчатой колонны.** Молоканов Ю. К., Скобло А. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ», 1960, № 7, 77—83.—Отмечено, что величина открытия прорези колпачка, погруженного в слой жидкости, является основной характеристикой, определяющей эффективность и стабильность работы колпачковой тарелки. Рассмотрен случай, когда газ проходит не только через прорези, но и под нижним краем колпачка по всей его периферии. Даны ур-ния, позволяющие вычислять степень открытия трапециевидных, прямоугольных и треугольных прорезей, а также находить величину средней скорости газа в этих прорезях. Отмечено, что в колоннах, работающих под атмосферным или повышенном давлении, средняя скорость пара в прорези находится в пределах, рекомендуемых для расчета; в колоннах, работающих под вакуумом, эти скорости значительно превосходят рекомендуемые величины. Указано, что прохождение газа под нижним краем колпачка не влияет отрицательно на работу колпачковой тарелки, если газовые струи, выходящие из прорезей соседних колпачков, сталкиваются в зоне образования пены; целесообразное расстояние между нижним краем колпачка и поверхностью тарелки составляет 5—10 *мм*. И. Мезенцев

**6И25. Расчет гидравлического сопротивления сухих решетчатых тарелок и перегородок.** Идельчик И. Е. «Хим. пром-сть», 1960, № 3, 247—251.—Указано, что гидравлич. сопротивление решетчатых тарелок и перегородок (решеток), применяемых в ректификационных и абсорбционных колоннах и электрофильтрах, составляет значительную долю общего сопротивления этих аппаратов. Даны схемы решеток обычных конструкций и перечислены факторы, влияющие на их гидравлич. сопротивление. Приведены графики и таблицы, дающие зависимость коэф. гидравлич. сопротивления решетки от отношений: площади всех отверстий

решетки к площади поперечного сечения канала перед решеткой; глубины отверстия с параллельными стенками к гидравлич. диаметру отверстия $D_Г$; радиуса закругления отверстия к $D_Г$; глубины отверстия со срезанными под углом кромками к $D_Г$. Найдено, что величина коэф. сопротивления решеток практически не зависит от числа отверстий в ней, но зависит от свободного сечения решетки. И. Мезенцев

**6И26. Некоторые вопросы гидродинамики кипящего слоя.** Волков В. Ф. В сб. «Вопр. энерготехнол. использования топлив Сибири. Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР», 1960, 129—136. — Предложено ур-ние для определения критич. скорости псевдоожижения $Re = 0{,}095\ Fe^{1{,}56}$, где $Re = wd/\nu$, $Fe = d\sqrt[3]{4g(\gamma_т - \gamma_c)/(3\nu^2\gamma_c)}$ ($d$, $\gamma_т$ — диаметр и уд. вес твердых частиц; $w$ — критич. скорость потока, отнесенная к полому сечению; $\gamma_c$ и $\nu$ — уд. вес и кинематич. вязкость газа, $g$ — ускорение силы тяжести). Приведены сравнительные результаты расчетов критич. скоростей по приведенному ур-нию и ур-ниям Тодеса, Федорова, Касаткина и Акопяна. С. Забродский

**6И27. Взаимодействие частицы зернистого материала с потоком газа в каналах круглого сечения установок пневматического транспорта.** Жихарев Е. А. «Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-т», 1959, вып. 74, 61—67. — Сообщается об аналитич. исследовании, основанном на непосредственном учете взаимодействия сил, действующих на частицу зернистого материала при перемещении ее потоком газа. Найдено, что скорость потока газа $W$, обеспечивающая устойчивый пневмотранспорт, может определяться из ур-ния $W \approx 2W_s$, где $W_s$ — скорость витания шара в вертикальном потоке газа; величина $W_s$ рассчитывается по ур-нию: $W_s = 3{,}6\,(d_m\gamma_m / C_q\gamma_Г)^{0{,}5}$, где $d_m$ — диаметр частицы, $\gamma_m$ и $\gamma_Г$ — уд. веса твердого материала и газа, $C_q$ — коэф. сопротивления, являющийся сложной функцией нескольких переменных (диаметров частицы и трубопровода; критериев Рейнольдса, отнесенных к частице и потоку; расстояния рассматриваемой частицы от оси потока). Отмечено, что в связи со сложностъю аналитич. определения $C_q$, его вычисляют по эксперим. данным, полученным в действит. условиях пневмотранспорта. Б. Сумм

**6И28. Очистка газа от трудноувлажняемых частиц пыли мокрым методом.** Krakowski Jan, Pikoń Jerzy. Odpylanie gozów metodą morką z frakcji pyłów leżących w strefie trudnej zwilżalności. «Przem. chem.», 1960, 39, № 6, 345—350 (польск.).—Теоретически рассмотрены 3 процесса укрупнения частиц аэрозоля размером 0,01—0,5 μ: а) при столкновениях частиц между собой и с каплями воды в турбулентном потоке; б) за счет Броуновского движения; в) путем конденсации пересыщ. водяного пара на частицах, служащих центрами конденсации. Выводы теории проверены экспериментально с помощью аппаратов двух типов: 1) трубы Вентури при скорости газа в горловине 110 *м/сек*, падении давления газа 160 *мм* вод. ст. и расходе воды 0,16 *л/м³*; 2) в трубе с конденсацией пара при скорости газа 25 *м/сек*, падении давления газа 35 *мм* вод. ст., расходе воды 0,05 *л/м³* и расходе пара (давл. 2 *ат*) 0,005—0,01 *кг/м³*. Применены аэрозоли, состоящие из взвешенных в воздухе частиц пыли (продукты возгонки карбидной печи, глинозем, окись меди) с предельными размерами частиц 0,01—10 μ и содержащие 45—60% трудноувлажняемой фракции 0,01—0,5 μ. Установлена значительно большая эффективность (98—99%) конденсационного метода очистки по сравнению с методом прямых столкновений частиц (46—49%). Ю. Скорецкий

**6И29. Дисперсионные системы жидкостей.** Le Goff Pierre. Les dispersions fluide-dans-fluide. Principes physico-chimiques et utilisations en génie chimique. «Génie chim.», 1960, 83, № 6, 170—182 (франц.; рез. англ., нем., исп.).—Рассмотрены различные дисперсионные системы (ДС) (суспензии, эмульсии, аэрозоли, пены) и влияние соотношения фаз и размера частиц диспергированной фазы на свойства ДС. Приведены краткие сведения о способах образования ДС и стабильности их свойств, а также о влиянии поверхностного контакта фаз на их термодинамич. свойства. Отмечено, что движение ДС можно рассматривать как движение однородной «эквивалентной» жидкости и как движение неоднородной жидкости, на которое влияют различные факторы, обусловленные свойствами и взаимодействием фаз. На основе этого рассмотрены процессы осаждения и диффузии. Даны методы колич. оценки массо-, тепло- и электропередачи между фазами в ДС и указаны направления использования полученных данных в хим. пром-сти. Библ. 44 назв. И. Рискин

**6И30. Механические процессы, используемые для приготовления тонких эмульсий. Описание типового аппарата.** Finiel A. Procédés mécaniques utilisés pour la préparation d'émulsions fines. Etude d'un appareil type. «Génie chim.», 1960, 83, № 6, 183—191 (франц.; рез. англ., нем., исп.).—Рассмотрены методы приготовления тонких эмульсий и применяемые для этого аппараты. Дано подробное описание роторного эмульсионного аппарата (Microdispersear 103) для приготовления эмульсий с вязкостью до 200 *пуаз*. Указано, что в настоящее время для получения тонких эмульсий используются главным образом механич. методы, характеризующиеся затратой механич. энергии на деформацию и разрыв крупных частиц диспергируемой фазы. Описан процесс дробления частиц диспергируемой фазы за счет создания линейного градиента скорости по толщине движущегося слоя жидкости и даны оценки теоретически необходимых затрат энергии. Отмечено, что в роторных аппаратах дробление частиц происходит в тангенциальном поле скоростей (турбогенераторы, колл. мельницы); наиболее эффективны аппараты, в которых эмульсия образуется при продавливании жидкостей через отверстия диам. 10—20 μ под давлением до 300 *кг/см²*; при этом скорость жидкой фазы в отверстии достигает 200—900 *м/сек*; для приготовления эмульсий используются также ультразвуковые и звуковые аппараты. Библ. 14 назв. И. Рискин

**6И31. Распределение воды в гидроциклонах большого диаметра в зависимости от условий работы.** Peachey C. G. Distribution of water in large-diameter cyclones under operating conditions. «Preprint. Internat. Mineral Process. Congr.», (1960), № 8, 10 pp., ill. (англ.; рез. франц., нем., русск.).—Сообщено об исследовании работы гидроциклонов (ГЦ) диам. 700—900 *мм* при давл. 0,5 *кг/см²*. Найдено, что выход осветленной воды линейно зависит от кол-ва воды в подаваемой на очистку суспензии; при этом коэф. пропорциональности не зависит от конц-ии твердой фазы в суспензии. Найдено, что практически распределение воды между осветленным и загрязненным потоками не зависит от диаметра ГЦ; относительное кол-во осветленной воды снижается при увеличении диаметра нижнего сливного отверстия ГЦ, при уменьшении размеров конич. днище ГЦ и при уменьшении диаметра трубы для подачи суспензии в ГЦ. Установлено, что кол-во твердой фазы в загрязненном потоке линейно возрастает с увеличением площади сливного отверстия. Отмечено, что расчет распределения воды в ГЦ дает расхождение с опытом в пределах ±5%. Б. Сумм

**6И32. Центрифуги.** Trawinski H. F. Zentrifugen, Maschinen der Verfahrenstechnik. «Maschinenmarkt», 1960, 66, № 24, 5—10 (нем.).—Даны сведения о разви-

тии конструкций центрифуг и их применении в различных отраслях пром-сти, в частности для сепарирования жидкостей и разделения суспензий. Приведены рекомендации по методике расчета и измерению основных параметров центрифуг. Б. Сумм

**6И33. Производительность вакуум-фильтров непрерывного действия.** Исаев Н. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол.», 1960, № 3, 96—99.—Приведены ур-ния для определения производительности вакуум-фильтров непрерывного действия, основанные на ранее данных зависимостях. См. РЖХим, 1959, № 13, 47637. Из резюме автора

**6И34. Изучение движения воды и кавитационных пузырьков в центробежном насосе.** Yamamasu Masanobu. «Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs», 1960, **26**, № 162, 210—217 (японск.; рез. англ.)

**6И35. Перекачивание смесей нефти и газа поршневыми насосами.** Haddenhorst H. G., Horn K. Die Förderung von Gas-Öl-Gemischen mittels Tiefpumpen. «Erdoel-Z. Bohr-und Fördertechn.», 1960, **76**, № 9, 293—299 (нем.; рез. англ.)

**6И36. Конструкция и выбор регулирующих вентилей, применяемых на заводах нефтехимической промышленности.** Нисигава Итару. «Отомэсён, Automation», 1959, **4**, № 12, 135—137 (японск.)

**6И37. Применение регулирующих вентилей на заводах нефтеперерабатывающей промышленности.** Омори Набору. «Отомэсён, Automation», 1959, **4**, № 12, 131—134 (японск.)

**6И38. Кажущаяся теплопроводность гетерогенных керамических тел в изотермических условиях.** Whitmore D. H. Apparent thermal conductivity of a heterogeneous ceramic body under isothermal conditions. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, **43**, № 5, 281—282 (англ.)

**6И39. Передача количества движения и теплопередача в ламинарном пограничном слое неньютоновской жидкости, обтекающей поверхность.** Acrivos Andreas, Shah M. J., Petersen E. E. Momentum and heat transfer in laminar boundary-layer flows of non — Newtonian fluids past external surfaces. «A. I. Ch. E. Journal», 1960, **6**, № 2, 312—317 (англ.).—Приведен общий метод расчета касательных напряжений и профиля скоростей при течении неньютоновских жидкостей по плоской плите и поверхностям другой формы и полученные результаты сравнены с теоретич. решением Польгаузена для плоской плиты, обтекаемой ньютоновской жидкостью. Полученный профиль скоростей использован для интегрирования дифференциального ур-ния теплообмена в пограничном слое, на основании чего для больших чисел Pr получено ур-ние: $Nu = Re^{1/(1+n)} Pr^{1/3} F(n)$; здесь $n$ — фактор, учитывающий отклонения свойств данной жидкости от ньютоновской, для которой $n = 1$; $F(n)$ — геометрич. фактор поверхности (для плоской плиты $F(n) = 1$). В. Герцовский

**6И40. Участок тепловой стабилизации в потоке с развитой турбулентностью.** Abbrecht Peter H., Churchill Stuart W. The thermal entrance region in fully developed turbulent flow. «A. I. Ch. E. Journal», 1960, **6**, № 2, 268—273 (англ.).—Исследован процесс тепловой стабилизации потока с развитой турбулентностью при значениях Re = 15 000 и 65 000 в трубе внутренним диам. $d$ = 38,6 *мм*. Воздух направлялся газодувкой через успокоительный участок, сужающееся сопло и необогреваемый отрезок трубы длиной 1680 *мм* в рабочий участок трубы, длина которого составляла 0,453; 1,13; 4,12 и 9,97 калибра, а затем проходил через калориметр, выполненный в виде отрезка медной трубки длиной 25 *мм*, нагреваемый электрич. током. Рабочий участок трубки нагревался паром или электрич. током, который пропускался через обмотку. Для определения профилей скорости и т-ры на выходе воздуха из рабочего участка применен высокочувствительный термоанемометр. На основании измерений вычислены градиенты т-ры в радиальном и осевом направлениях, плотность теплового потока в радиальном направлении, а также значения турбулентных аналогов коэф. температуропроводности ($\varepsilon_h$) и кинематич. вязкости ($\varepsilon_m$). Установлено, что $\varepsilon_h$ не зависит от длины пути в пределах участка тепловой стабилизации и является функцией гидродинамич. характеристик потока. Плотность теплового потока в радиальном направлении проходит через максимум у стенки, а затем убывает почти по линейному закону в пределах теплового пограничного слоя. Ю. Петровский

**6И41. О влиянии внутренних источников тепла на конвективный теплообмен.** Сидоров Э. А. «Атомн. энергия», 1960, **9**, № 1, 51—52.—Рассмотрен вопрос о влиянии внутренних источников тепла на интенсивность конвективного теплообмена для общего случая обтекания изогнутых поверхностей при любом характере изменения плотности теплового потока и т-ры обтекаемой поверхности. Установлено, что выделение тепла внутренними источниками ведет к уменьшению коэф. теплоотдачи, а поглощение тепла — к его увеличению; при ламинарном режиме течения это влияние проявляется в большей степени, чем при турбулентном. А. Ровинский

**6И42. Естественная конвекция внутри горизонтального цилиндра.** Martini William R., Churchill Stuart W. Natural convection inside a horizontal cylinder. «A. I. Ch. E. Journal», 1960, **6**, № 2, 251—257 (англ.).—Опыты проводились с горизонтальной трубой длиной ~900 и диам 110 *мм*. Половина трубы (по одну сторону от вертикальной плоскости, проходящей через ось трубы) нагревалась конденсирующимся паром ацетона, воды, а также даутермом, вторая часть охлаждалась ацетоном, т-ра которого менялась. Разность т-р стенок трубы и воздуха, циркулирующего внутри нее, составляла 2—200°. Поле скоростей изучалось по движению в циркулирующем воздухе частиц $TiO_2$ размером 3—7 μ, которые подавались в центральную часть трубы. Конечная скорость частиц при свободном падении составляла 1,3—5,1 *мм/сек*. Установлено, что у стенок трубы происходит круговая циркуляция узкого кольцевого слоя газа, скорость которой возрастает у горячей части стенки, уменьшается в верхней части трубы, увеличивается у холодной стенки и снова уменьшается в нижней части трубы. Центральное ядро почти не участвует в циркуляции газа. Локальные коэф. теплоотдачи резко меняют свою величину на различных участках внутренней стороны стенки и почти не меняются при изменении разности т-р стенки и воздуха; среднее значение Nu по длине трубы равно ~7,0. Приведены графики профилей т-р, скоростей и локальных значений $Nu_x$. В. Герцовский

**6И43. Теплообмен с водой и этиловым спиртом при естественной конвекции вблизи критической точки.** Казакова Е. А. «Инж.-физ. ж.», 1960, № 6, 3—8 (рез. англ.). — Исследован процесс теплоотдачи в условиях естественной конвекции от горизонтальной платиновой проволоки диам. 0,15 *м*, нагреваемой электрич. током и погруженной в воду или этанол. Давление в опытах с дегазированной водой составляло 3,7—248 *ата*. Установлено, что при давл. > 75 *ата* наблюдаются значительные отклонения опытных данных от рассчитанных по обычным ур-ниям для естественной конвекции: при увеличении давления коэф. теплоотдачи $\alpha$ возрастает, причем в области давл. < 150 *ата* разность температур напор $\Delta t$ почти не влияет на $\alpha$; при более высоких давлениях с увеличением $\Delta t$ величина $\alpha$ уменьшается и притом тем интенсивнее, чем ближе к критич. давлению. С переходом в закритич. область характер кривых сохраняется, причем с ростом $\Delta t$ кривые для разных давлений сближаются и стремятся к величине близкой к 2000 *ккал/м² час град*. Указано, что расхождение эксперим. $\alpha$ с величинами, рассчи-

таннымн по известному ур-нию, вблизи критич. точки, составляет ~200%. Предложено эмпирич. ур-ние, пригодное в закритич. области при давл. $p$ 226—243 *ата*: $Nu = [7650\ (p - p_{кр})\ p_{кр}^{-1} + 470]\ (Gr\ Pr)^{-0,6}$. В опытах с этанолом определялись величины теплового потока при переходе пузырькового кипения в пленочное $q_{кр_1}$ и обратно $q_{кр_2}$. Отношение $p/p_{кр}$ составляло 0,970—0,998. Установлено: с приближением к критич. области величина $q_{кр}$ снижается; при давл. 0,97 $p_{кр}$, $q_{кр_1}$ составляло 145 000 *ккал/м² час*, а при 0,998 $p_{кр}$ — всего 65 000 *ккал/м² час*, причем обратный переход от пленочного кипения в пузырьковое происходил при заметно меньших тепловых потоках $q_{кр_2}$, чем $q_{кр_1}$. Для $p$ 69,0 *ата* величина $q_{кр_1}/q_{кр_2}$ составляет 3,1 и для $p$ 69,5 *ата* — 2,8. Как и для воды коэф. теплоотдачи для разных давлений в закритич. области стремится к постоянной величине, равной 2000 *ккал/м² час град*.

В. Герцовский

6И44. **Коэффициент теплоотдачи при естественной конвекции в области максимальной плотности жидкости.** Schechter R. S., Isbin H. S. Natural-convection heat transfer in regions of maximum fluid density. «A. I. Ch. E. Journal», 1958, **4**, № 1, 81—89 (англ.).—Изучена естественная конвекция жидкости при т-ре, соответствующей максим. ее плотности. С этой целью наблюдалось движение частиц полистирола размером 325—400 меш и уд. в. 1,05 у вертикальной пластинки, погруженной в воду, т-ра которой изменялась в пределах, близких к 4°. При определенных соотношениях между т-рой пластинки и жидкости наблюдается инвертированная конвекция: внешняя часть пограничного слоя движется в противоположном направлении по отношению к внутренней его части. На основании теоретич. рассмотрения проблемы и при допущении, что толщины гидродинамич. и теплового пограничных слоев равны, выведены ур-ния, описывающие теплоотдачу при естественной конвекции (обычной и инвертированной) в области максим. плотности жидкости. На основании опытов установлены пределы применимости этих ур-ний.

В. Герцовский

6И45. **Фотографическое изучение устойчивого пленочного кипения жидкостей, нагретых до температуры насыщения.** Nishikawa Kaneyasu. «Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs», 1960, 26, № 165, 726—734. Discuss., 734—737 (японск.; рез. англ.).—Исследование процесса кипения воды и р-ров олеатов натрия в большом объеме при атмосферном давлении выполнено на нихромовых проволоках диам. 0,6—1 *мм* и платиновой проволоке диам. 0,5 *мм* при тепловых нагрузках $q$ $(1 \div 9) \cdot 10^5$ *ккал/м² час*. Установлено, что произведение отрывного диаметра $d$ на чистоту отрыва $f$ пузырьков зависит от величины эмиссии поверхности нагревания. При тепловых потоках $q_r$, обусловленных радиацией, меньших 0,01 $q$, значение $df$ растет с увеличением $q_r$. При $q_r$ 0,01 $q$ величина $df$ остается неизменной. Установлено также, что в области $q_r \leqslant 0,01\ q$ экспериm. значения коэф. теплоотдачи $\alpha$ хорошо следуют обычным теоретич. ур-ниям для устойчивого пленочного кипения насыщ. жидкостей. В области $q_r > 0,01\ q$ значения $\alpha$ располагаются существенно ниже вычисленных величин. В области $q_r > 0,01\ q$ необходимо учитывать влияние перемешивания пузырей на теплоотдачу при пленочном кипении.

Р. Артым

6И46. **О теплообмене в прямоточных полых скрубберах с распылением жидкости газовым потоком, движущимся с повышенной скоростью.** Постников В. П. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 8, 1801—1808. Исследован теплообмен в трех моделях полого газоохладителя с прямоточным движением распыливаемой охлаждающей воды и горячего газа. Определена зависимость величины коэф. теплопередачи $K$ от размера капель воды $d_к$, относительной скорости их движения $w$ и величины коэф. орошения $m = V_в/V_г$, где $V_в$ и $V_г$ — расход воды и газа в *м³/час*; исследование охватывает область изменения $d_к = 110 \div 640\ \mu$, $w = 2,6 \div 13$ *м/сек*, $m = (0,5 \div 7) \cdot 10^{-3}$ *м³/м³*. Основное влияние на интенсивность теплопередачи оказывают $d_к$ и $w$, с увеличением которых $K$ значительно возрастает. Опытные данные описываются критериальным ур-нием $Ki = 4,5\ Re^{0,8} \cdot Pr^{0,33}\ H^{-0,7}$, где $Ki$ — критерий Кирпичева, $H = F_к/S$ — плотность орошения рабочего объема, $F_к$ — суммарная поверхность капель жидкости, $S$ — величина поперечного сечения аппарата.

А. Ровинский

6И47. **Теплопередача в аппаратах с наружными змеевиковыми нагревателями и определение их поверхностей нагрева.** Долинин Н. П. «Хим. пром-сть», 1960, № 3, 234—241.—Рассмотрено распределение т-р в стенках змеевика и в корпусе аппарата, когда змеевик приварен к наружной поверхности последнего. Предложено, что все тепло передается от змеевика к корпусу через поверхности их контакта; т-ра среды, находящейся в аппарате, постоянна; стенка корпуса рассматривается как плоская; распределение т-р в сечении корпуса аппарата в любой плоскости, перпендикулярной оси аппарата, равномерно; коэф. теплоотдачи на поверхности змеевика и внутренней поверхности корпуса постоянны; коэф. теплопроводности стенок змеевика и корпуса аппарата одинаковы и постоянны. На основании выведенных ур-ний, при известных коэф. теплоотдачи от теплоносителя к стенке змеевика и от стенки корпуса к нагреваемому в-ву, можно определить оптимальный шаг между витками при произвольной и заданной высоте змеевика, предельно допустимый шаг, длину змеевика при произвольной и заданной его высоте, максим. и миним. т-ру стенки корпуса аппарата. Приведен пример расчета.

В. Герцовский

6И48. **Методы расчета процессов нагревания.** Sasvári György. Módszerek a melegedés számításához. «Építőanyag», 1960, **12**, № 6, 217—230 (венг.; рез. русск., нем.).—Приведены методы, ур-ния и графики для расчета. Библ. 5 назв.

А. Е.

6И49. **Влияние размещения труб на эффективность трубчатой печи.** Mathis H. M., Schweppe J. L., Wimpress R. N. Tube location is key to performance. «Petrol. Refiner», 1960, **39**, № 4, 177—181 (англ.).—Изучено влияние конструктивных параметров на эффективность трубчатых радиационных печей, широко используемых в нефтехим. пром-сти. Исследование выполнено на спец. установке, основным элементом которой являлась камера сжигания размером 0,9 × 0,9 × × 0,9 *м*, футерованная огнеупорным материалом, внутри которой размещались в один ряд 4 или 6 трубок (Т) в вертикальном или горизонтальном положении. При проведении опытов изменялись расстояние от Т до стенки камеры, расстояние между Т, их размер и ориентация. Внутри Т продувался воздух, который воспринимал передаваемое тепло. Установлено, что расстояние $l$ между поверхностью излучения (стенкой камеры) и Т (номинальный диам. 50 *мм*) сильно влияет на интенсивность поглощения тепла: при увеличении $l$ с 2,5 до 25 *мм* кол-во поглощаемого тепла возрастает на $\Delta Q = 19\%$, при дальнейшем увеличении $l$ с 25 до 75 *мм* — еще на $\Delta Q = 12\%$, с 75 до 180 *мм* — на $\Delta Q = 9\%$. Увеличение $Q$ происходит только в том случае, когда зазоры между Т свободны: установка за Т экранирующих перегородок сводит этот эффект к нулю. Плотность теплового потока по периметру Т более однородна при большом шаге между ними и для Т с бо́льшим диаметром. Ориентация Т не оказывает заметного влияния.

Ю. Петровский

**6И50. Нагревательные устройства, использующие солнечную энергию.** Duffie J. A., Löf G. O. G., Salam E. M. A. Solar heat exchangers. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 7, 63—67 (англ.).—Плоские солнечные нагреватели, у которых облучаемая поверхность совпадает с теплоотдающей, применяются для нагревания главным образом воды на 55—80° выше т-ры окружающей среды; они просты по конструкции, не требуют особенно точной ориентации по отношению к солнцу, используют не только падающее, но также и рассеянное излучение; возможно их применение в системах отопления и кондиционирования. Нагреватели с рефлекторами, концентрирующими падающее излучение на сравнительно небольшой поверхности, дают возможность получать более высокие т-ры и используются в парогенераторах низкого давления, а также в печах, где удается получать т-ру до 4500° при соотношении поверхностей рефлектора и нагреваемой порядка $(10 \div 0) \cdot 10^4 : 1$; такие нагреватели обязательно снабжаются следящими системами, постоянно ориентирующими рефлектор, и поэтому значительно сложнее по устройству; они используют энергию только лишь падающего излучения. Выполнен анализ ур-ния теплового баланса солнечного нагревателя. Отмечено, что отношение $A_a/A_x$ ($A_a$ — поверхность, поглощающая излучение, и $A_x$ — нагреваемая поверхность) определяет плотность теплового потока, которая составляет 950 *ккал/м² час* для плоских нагревателей ($A_a/A_x = 1$), а для нагревателей с рефлектором она намного выше; в то же время для последних характерны меньшие теплопотери, определяющие высокий к. п. д. (до 85%). Эффективность нагревателя во многом зависит от качества поверхности рефлектора, отражательной способности и правильности формы его; метаплизация порошковым алюминием под вакуумом позволяет достигать отражательной способности свыше 80%. Для уменьшения теплопотерь конвекцией и радиацией нагреваемая поверхность покрывается защитным теплопрозрачным экраном, в качестве которого обычно используется силикатное стекло с тонким слоем (0,01—0,1 *мм*) пластика, напр. полиэфирной смолы. Нагреваемая поверхность должна обладать высокой степенью черноты: для этого на металлич. поверхность наносится тонкий слой полупроводника (напр. CuO). Отмечено возрастающее значение солнечных нагревателей. Ю. Петровский

**6И51. Электрический водонагреватель.** Илиев П. Нов тип електрически топлообменител с непрекъснато действие и определяне коефициента на топлоотдаването на електрическия му елемент. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст-Пловдив», 1960, 7, 319—325 (болг.; рез. русск., нем.).—Электрический водонагреватель, применяемый в лаборатории, представляет собой цилиндрич. стакан из оцинкованного железа, внутри которого несколько спиралей из реотана смонтированы в спец. керамич. гнездах; общая мощность нагревательного элемента 1600 *вт*. Стакан с помощью фланца аксиально установлен в цилиндрич. кожухе и в кольцевом пространстве смонтирована спираль из ленты нержавеющей стали так, что нагревающаяся вода движется снизу вверх по спиральному каналу между стаканом и кожухом и при расходе 1 *л/мин* нагревается от 16 до 38°. К. п. д. теплообменника 0,994. А. Ровинский

**6И52. Эффективность высокотемпературного испарителя.** Born J. H., Jr, Jones M. L. Efficiency of a high temperature vaporizer. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 7, 39—44 (англ.).—Приведены результаты испытания высокотемпературного испарителя с естественной циркуляцией, состоящего из двух горизонтальных барабанов, соединенных стальными трубами диам. 38,1 *мм* с шагом 63,5 *мм* и размещенных в топке. Теплопередающие поверхности топки и испарителя соответственно равны 38 и 135,8 *м²*. В качестве теплоносителя использован даутерм. Испытания проводились при т-ре пара 371°. Испытаны горелки двух типов: с воздушным (I) и с воздушно-паровым (II) распыливанием топлива. В горелки I подавалась лишь часть общего кол-ва воздуха, необходимого для полного сгорания топлива. В горелки II подавался весь требующийся воздух. Исследовано распределение т-р в топке, изменение состава топочных газов, теплопередача в топке. Установлено, что к. п. д. испарителя составляет 75%; максим. тепловой поток, отнесенный к общей поверхности испарителя, равен $2{,}71 \cdot 10^4$ *ккал/м² час*. Использование горелок II позволяет получить более равномерное температурное поле в объеме топки и более высокую т-ру металлич. поверхностей. Применение горелок II рекомендуется при интенсивном теплообмене с использованием высокотемпературных теплоносителей, отличающихся большой термостойкостью. При низких тепловых нагрузках обе горелки дают примерно одинаковый результат. Р. Артым

**6И53. Новый холодильный абсорбционный цикл.** Merrick R. H., English R. A. An air-cooled absorption cycle „ASHRAE Journal", 1960, 2, № 8, 39—41 (англ.).—Описывается принцип работы новой абсорбционной холодильной установки с воздушным охлаждением, холодопроизводительностью 9000—13 600 *ккал/час*. Рабочим в-вом служит водоаммиачный р-р. Особенности установки: использование герметичного устройства для обеспечения циркуляции рабочего в-ва и применение ректификатора, включенного параллельно с теплообменником и охлаждаемого р-ром. Д. Иоффе

**6И54. Возможные неполадки в холодильной установке.** Bopp John. Wodurch die Betriebssicherheit einer Kälteanlage gestört werden kann. «Kälte», 1960, 13, № 4, 186—188 (нем.).—Отмечены возможные неполадки в работе холодильных установок: недопустимое повышение т-ры в компрессоре, заполнение установки F-22 вместо F-12, высокая т-ра всасываемого пара и др. Наличие в системе к-т приводит к образованию солей железа и меди и разложению смазочного масла. Вода и кислород вызывают коррозию металлич. деталей; продукты коррозии обладают абразивными свойствами, увеличивают износ движущихся частей, засоряют дросселирующие приборы и являются причиной неплотности клапанов. Описаны наиболее надежные способы вакуумирования и осушки установок. Д. Иоффе

**6И55. Трубопроводы охлаждающего агента у аппаратов для охлаждения воды.** Harnish J. R. Refrigerant piping for flooded water coolers. «Air Condit. Heat. and Ventilat.», 1960, 57, № 5, 66—70 (англ.).—Рассматриваются кожухотрубные теплообменники для охлаждения воды или рассола, используемых затем в осушительных или холодильных устройствах. Вода или рассол протекают по трубам, омываемым жидким охлаждающим агентом. Скорость движения воды в трубах равна 2,4—3,0 *м/сек*; трубы часто снабжаются внешними ребрами, увеличивающими отношение наружной поверхности к внутренней до 3,5 : 1. Описываются системы возврата смазочного масла в компрессор и устройства для поддержания постоянства уровня охлаждающего агента в корпусе трубчатого холодильника. Ю. Скорецкий

**6И56. Тепловая изоляция.** Dawson J. W. Thermal insulation. Some basic considerations. «Chem. and Process Engng», 1960, 41, № 9, 406—407 (англ.).—Рассмотрены применение и особенности порошково-вакуумной изоляции, характеризующейся равномерным распределением пор, низкими значениями коэф. теплопроводности и уд. весов; коэф. теплопроводности перлита при т-ре —183° и давл. 0,01 *мм* рт. ст равен 0,001488 *ккал/м час град*. Величина уд. веса может служить критерием совершенства изоляции лишь для материалов с одинаковой структурой. Для в-в с разной

структурой необходимо учитывать **относительную пористость** материала. Р. Артым

**6И57. Новые представления о механизме массо- и теплоотдачи.** Toor H. L., Marchello J. M. Film-penetration model for mass and heat transfer. «A. I. Ch. E. Journal», 1958, **4**, № 1, 97—101 (англ.).—Известные представления о механизме переноса тепла и в-ва, вытекающие из пленочной теории Уитмена (Whitman W. G., Chem. and Met. Eng., 1923, **29**, 147) и теории непрерывного обновления контактной поверхности, развитой ранее (Danckwerts P. V., Industr. and Engng Chem., 1951, **43**, 1460), являются частными случаями схемы обмена, разработанной авторами. В соответствии с этой схемой при низких значениях критерия Sc для жидкости в процессе ее взаимодействия с газом быстро устанавливается стационарный градиент движущей силы переноса, что определяет приложимость в этих условиях выводов, следующих из пленочной теории. Наоборот, по мере повышения величины Sc, увеличивается время, необходимое для установления стационарного градиента, и даже при сравнительно медленном обновлении контактной поверхности она может в известном смысле рассматриваться как свежая: в этих условиях справедливы соотношения, вытекающие из теории Данкуэртса. Во многих случаях условия переноса являются промежуточными между двумя указанными пределами. Дано математическое описание механизма переноса для предложенной схемы и произведено сопоставление сделанных выводов с известными опытными данными.

Ю. Петровский

**6И58. Теоретические основы и методы дистилляции.** Gerster J. A. Distillation theory and fundamentals. «Industr. and Engng Chem.», 1960, **52**, № 8, 645—653 (англ.).—Выполнен критич. анализ основных работ, посвященных эксперим. исследованию и методам расчета равновесных составов жидкости и пара неидеальных бинарных и многокомпонентных смесей, распределению компонентов в колоннах для ректификации многокомпонентных смесей (программирование задач для счетных машин, новые методы расчета ректификации многокомпонентных смесей); эффективности ректификационных тарелок (новейшие данные, перемешивание жидкости на колпачковых тарелках, к. п. д. тарелок при ректификации многокомпонентных смесей, диффузия в жидкостях и парах, унос с тарелок и их конструкции); автоматич. контролю работы колонн. Ю. Петровский

**6И59. Экспериментальный метод определения локальных коэффициентов массопередачи на твердой поверхности и его применение к случаю цилиндра, обтекаемого воздухом.** Macleod N., Stewart G. An experimental method for determining local mass transfer coefficients at a solid surface, and its application to the case of a circular cylinder in a transverse air stream. «Chem. Engng Sci.», 1960, **12**, № 2, 142—146 (англ.).—Экспериментальное определение коэф. массоотдачи проводится обычно с применением тел из сублимирующихся или растворимых в-в. Среднее значение коэф. массоотдачи определяется по потере веса образца или по конц-ии компонента в жидкой фазе. Описан прибор для определения локального значения коэф. массоотдачи. В приборе основным элементом является щуп, соприкасающийся с образцом; убыль в-ва на поверхности образца определяется по уменьшению толщины слоя. Эксперимент проводился на испытательном цилиндре из аценафтена, диам. 1,4 *см* и длиной 7,5 *см*. Цилиндр обдувался поперечным потоком воздуха в течение 12—24 час. при комнатной т-ре. Найдено распределение локальной скорости сублимации по образующей цилиндра при Re = 10 000, 15 000, 215 000 (скорость воздуха 9—21 *м/сек*). Точка максим. скорости сублимации отвечает лобовой зоне, а миним. скорость смещена на 85° от лобовой зоны. Соотношение между максим. и средней скоростью сублимации ~1,8; между миним. и средней 0,3—0,4. В кормовой зоне скорость сублимации в 1,6 раза менее максимальной. С уменьшением Re скорость пропорционально убывает по всему периметру. Н. Кондуков

**6И60. Исследования в области пленочной дистилляции.** Malyusov V. A., Zhavoronkov N. M. Research in the field of film distillation. «Internat. Sympos. Distillation. Brighton, 1960, London, Instn Chem. Engrs, (1960), 93—99 (англ.).—На основании теоретич. предпосылок выведено ур-ние, определяющее высоту, эквивалентную единице переноса в-ва ($h_{or}$ в *см*), при пленочной ректификации в условиях ламинарного течения пара: $h_{or} = 0{,}068d\mathrm{RePr}$, где $d$ — диаметр колонки в *см*; Pr — диффузионный критерий Прандтля (т. е. Sc). Для проверки ур-ния выполнены опыты по ректификации смесей бензол-дихлорэтан, этанол-вода и *н*-гептан-толуол в пленочных полых колонках диам. 3; 6,5; 10 и 22 *мм* при атмосферном давлении и разрежении до 710 *мм* рт. ст. Установлено, что в области Re = 200 ÷ 1000 ур-ние хорошо описывает опытные данные; критич. значение Re увеличивается с уменьшением $d$, так как при этом создаются менее благоприятные условия для возникновения турбулентных пульсаций. В области турбулентного течения пара справедливо ур-ние: $h_{or} = 11{,}1d^{0,64}\mathrm{Re}^{0,23}\mathrm{Pr}^{0,67}$. Опытами охвачены значения Re = 1000 ÷ 15 000. Показано, что искусств. турбулизация парового потока в роторных колонках существенно интенсифицирует массообмен. Приведены основные результаты исследования ректификации в колоннах с упорядоченной насадкой: полых колоннах различной высоты со смоченными стенками, с насадкой в виде коротких вертикальных патрубков с проволочной спиралью на внутренней поверхности, с насадкой в виде натянутых вертикально струн диам. 2 *мм* и высотой 10 *м*, с плоскопараллельной насадкой. Ю. Петровский

**6И61. Практические вопросы дистилляционной техники.** Haines Harry W., Jr. Distillation. The practical aspects. «Industr. and Engng Chem.», 1960, **52**, № 8, 662—670 (англ.).—Рассмотрены основные методы осуществления дистилляции и контроля за процессом. 1. Ректификация в обычной колонне, состоящей из концентрационной и отгонной секций, а также в концентрационной и отгонной колоннах, работающих отдельно; вакуумная дистилляция и различные способы осуществления дистилляции с водяным паром; абсорбция и отпарка насыщенного поглотителя; ректификация сложных смесей в одной и нескольких колоннах, а также в колоннах с промежуточным отбором; экстрактивная и азеотропная дистилляция. 2. Типизация и нормализация дистилляционной аппаратуры (колонн, емкостей, теплообменников, насосов). 3. Выбор наиболее целесообразной системы контроля за осуществлением процесса разделения смеси: расположение датчиков, контролирующих состав продуктов разделения и потоков жидкости и пара в колонне; способы поддержания постоянного соотношения кол-в жидкости и пара в концентрационной и отгонной секциях колонны, постоянных тепловых нагрузок куба и конденсатора; хроматографич. и рефрактометрич. методы контроля. 4. Автоматизация контроля и поддержание оптимальных параметров процесса. 5. Рациональное расположение аппаратуры. 6. Экономич. показатели и их анализ. Ю. Петровский

**6И62. Влияние перемешивания в направлении движения фаз на эффективность тарелок.** Miyauchi Terukatsu. «Кагаку когаку, Kagaku kogaku, Chem. Engng (Japan)», 1960, **24**, № 6, 434—443 (японск.; рез. англ.).—Выполнен теоретич. анализ процесса массообмена на контактной тарелке с учетом диффузии в паровой (газовой) и жидкой фазах, происходящей в направлении их движения и снижающей эффективность тарелки. Из резюме автора

**6И63. Влияние расстояния между колпачками на размеры колонны.** Gyökhegyi L. S., Hay J. J., Czermann J. J. How cap spacing sets tower design. «Petrol. Refiner», 1960, **39**, № 5, 201—206 (англ.).—Предложен новый метод расчета основных размеров колонны с колпачковыми тарелками, в котором учитывается влияние размера колпачков и расстояния между ними на характеристики работы колонны. На основании полученных расчетных ур-ний сделаны следующие выводы: 1) расчетный параметр, введенный ранее (Davies, Petrol. Refiner, 1950, **29**, № 8, 93; № 9, 121), является функцией размеров колпачков (самого колпачка, патрубка, прорезей, расстояний между ними), а также плотности пара и жидкости; 2) предельная величина линейной скорости газа в абсорберах составляет ~75% величины скорости пара в ректификационных колоннах, что согласуется с данными практики; 3) уд. пропускная способность колпачка в отношении пара возрастает с уменьшением его диаметра; 4) с увеличением диаметра колпачков и расстояния между ними возрастает допустимая скорость пара в прорезях; 5) выведенные ур-ния позволяют определить такие предельные значения скорости пара в прорезях колпачка, при которых не происходит существенного уноса жидкости с тарелки. Рассмотрено применение предложенного метода к расчету колонны. Ю. П.

**6И64. Теплообмен на тарелках и эффективность колпачковых тарелок.** Ellis S. R. M., Shelton J. T. Interstage heat transfer and plate efficiency in a bubble-plate column. «Internat. Sympos. Distillation. Brighton», 1960, London, Instn Chem. Engrs», (1960), 121—126 (англ.).—При ректификации в колоннах с колпачковыми тарелками происходит конденсация части паров на нижней стороне тарелок и внутренней поверхности патрубков, служащих для прохода пара под колпачки; конденсация обусловливает некоторое дополнительное разделение в результате фракционированной конденсации. Для исследования влияния этого процесса на результаты разделения осуществлена ректификация смесей метанола и воды в колонне диам. 100 *мм* с 6 колпачковыми тарелками в условиях полного возврата орошения и при различных скоростях пара, составлявших $w = 0{,}11$; 0,19 и 0,35 *м/сек*. Установлено, что рабочая линия ректификации отклоняется от диагонали в диаграмме $x—y$ ($x$, $y$ — содержание легколетучего компонента в жидкости и паре) тем больше, чем ниже $w$. Эффективность (к. п. д.) тарелок при всех $w$ оказалась ниже 100% и слабо зависит от конц-ии жидкости на тарелке. Ю. Петровский

**6И65. Промышленные фракционирующие колонны со струйными тарелками.** Forgrieve John. Commercial jet-tray fractionators. «Internat. Sympos. Distillation. Brighton, 1960, London, Instn Chem. Engrs», 1960, 135—139 (англ.).—В промышленной практике получили распространение струйные тарелки (Т), обладающие рядом преимуществ. Т изготовляется из тонколистового металла, на поверхности которого выполняется ряд U-образных надрезов, после чего образовавшиеся «язычки» отгибаются под определенным углом к плоскости Т. Полученные таким образом отверстия служат для прохода пара, который при этом отклоняется от вертикального направления и, взаимодействуя с жидкостью, заставляет ее двигаться в определенном направлении. На Т отсутствуют сливные перегородки. Применение новых Т в колонне диам. 1070 *мм*, работающей под давл. 23 *ати*, позволило увеличить производительность на 28% и в то же время уменьшить сопротивление на 13%, при этом число Т осталось неизменным (раньше в колонне были установлены колпачковые Т), а разделительное действие даже несколько улучшилось. Замена колпачковых Т струйными в колонне диам. 4100 *мм*, работающей под атмосферным давлением, привело к увеличению производительности на 35% и уменьшению сопротивления на 37%. Новые Т значительно дешевле и легче колпачковых; экономия затрат на сооружение фракционирующих колонн составила 12—45%. Приведены общие соображения о выборе основных параметров струйных Т. Ю. Петровский

**6И66. Простой аналитический способ расчета периодической ректификации двухкомпонентной смеси при постоянном флегмовом числе.** Кодзима Кадзуо. «Кагаку когаку, Kagaku kogaku, Chem. Engng (Japan)», 1960, **24**, № 4, 245 (японск.)

**6И67. Метод анализа работы насадочных экстракционных колонн.** Слободяник И. П. Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1960, № 3, 111—115.—Предложен общий вид ур-ния для определения скорости массопередачи при экстракции в системе жидкость — жидкость в насадочных колоннах, работающих при оптимальных скоростях потоков фаз. При выводе ур-ния для учета влияния физико-хим. свойств на скорость массопередачи использовано понятие коэф. эквивалентности действующих масс. К. Сакодынский

**6И68. Флегмообразование при противоточном распределении. I. Кислотно-основной процесс. II. Процесс распределения.** Reflux in cunter-current distribution. I. Barker J. A., Beecham A. F. The acid-base process. II. Beecham A. F., Maslen V. W. The partition process. «Austral. J. Chem.», 1960, **13**, № 1, 1—17, 18—29 (англ.).—I. Рассмотрены теоретич. основы процесса распределения органич. к-ты между органич. р-рителем и водн. р-ром щелочи: кислотно-основное равновесие, коэф. распределения, характер приближения к состоянию равновесного распределения при различных величинах коэф. распределения. Обоснован предлагаемый метод флегмообразования за счет изменения pH среды. Проведенные расчеты поясняются на примере разделения *о*-толуоловой и *n*-толуоловой к-т, для которых двумя методами определено значение коэф. распределения, оказавшегося равным 2,2. Выполнены опыты по разделению на аппарате Крайга с 20 ячейками и получена кривая распределения к-т по ячейкам. II. Выведены ур-ния для расчета распределения органич. в-в между органич. р-рителями и водой для случая образования флегмы за счет испарения с последующим переводом в другую фазу в любой ступени модифицированного аппарата Крайга. Сопоставление распределения *м*- и *n*-нитроанилина по 12 ячейкам аппарата Крайга в сложной системе бензол — хлороформметанол — вода в соотношении 8 : 8 : 11 : 4 показало хорошее соответствие с рассчитанным распределением по предложенным ур-ниям. К. Сакодынский

**6И69. Экспериментальное определение кривых сушки.** Gerstenberg H. Aufnahme von Trocknungskurven. «Chem.-Ingr-Techn.», 1960, **32**, № 9, 613—616 (нем.; рез. англ., франц.).—Описана установка для автоматич. получения кривых сушки при конвекционном и радиационном нагревании в-ва. Изучено влияние размеров частиц исследуемого материала, его структуры и порозности. Опыты проводились со смесью этилено-пропиленовых полимеров, а также гранулами из стекла и поливинил-хлорида. Размер гранул менялся от 1 до 500 μ, исходная влажность материала составляла 17,5—61% по весу. Для изучения влияния размеров капилляров и формы частиц производилось прессование материала. Снятые кривые зависимости скорости сушки от влагосодержания имеют характерные изломы соответственно различным механизмам массообмена. Уменьшение геометрич. размеров капилляров приводит к сокращению времени сушки. Предложенный метод снятия кривых сушки является приближенным. Применение метода рекомендуется для быстрого определения кривых сушки новых в-в и решения вопроса о пригодности того или иного сушильного аппарата для сушки нового в-ва. Р. Артым

**6И70. Экономика процесса сушки твердых материалов.** Bates Herbert T. Economical drying of so-

lids. «Chem. Engng Progr.», 1960, **56**, № 7, 52—57 (англ.).—Рассмотрены факторы, определяющие экономичность процесса конвективной сушки изделий из твердых пористых материалов сферич. и цилиндрич. формы или в виде брусков. Приведены ур-ния, позволяющие на основе эксперим. данных о теплоотдаче и кинетике сушки рассчитать сушильный аппарат и выбрать оптимальные условия проведения процесса сушки. А. Ровинский

6И71. **Исследование основных вопросов вакуумной сушки.** Toei R., Maeda K., Yamauchi T., Fuha T., Wada K., Yamamoto H. «Кагаку когаку, Kagaku kogaku, Chem. Engng (Japan)», 1960, **24**, № 5, 289—297 (японск.; рез. англ.).—Исследовался процесс вакуумной сушки глин. Образец в виде пластины толщиной 0,5—3 *мм* размещался на весах в теплоизолированной камере при давл. 4—300 *мм* рт. ст. и нагревался сверху радиационным источником или контактным нагревателем, располагавшимся снизу. Из полученных характеристич. кривых сушки следует, что в различных образцах при одинаковых влагосодержаниях отношения скоростей сушки в периоды постоянной и падающей скорости одинаковы. Анализ кривых сушки показал, что механизм процесса сушки глин определяется капиллярными явлениями. Соотношение между коэф. испарения, отнесенным к единице поверхности, $k_g$ в *г/см² мин* (*мм* рт. ст.) и общим давлением в сушильной камере $\pi$ в *мм* рт. ст., выражается ур-нием: $k_g = 4{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot \pi^{-2/3}$. А. Ровинский

6И72. **Тепло- и влагообмен при сушке природных сорбентов и их гидрофильность.** Казанский М. Ф. В сб. «Природн. минеральн. сорбенты». Киев. АН УССР, 1960, 166—171.—Исследована сушка пасты черепичных глин различных месторождений УССР воздухом при т-рах 25—110°; опыты проводились с пластинками толщиной 2 *мм* после полного набухания их в воде. Термограммы процесса сушки глин могут быть разделены на четыре участка, соответственно четырем периодам процесса, различающимся формой и видом связи влаги с твердой фазой. Первый период характеризуется удалением осмотич. влаги, а система глина — вода остается двухфазной и сохраняет свойство пластичности. После первой крит. точки из глины удаляется гигроскопич. влага и образец переходит в состояние упруго-хрупкого тела; в этот период уменьшаются скорость сушки и внешний теплообмен, повышается т-ра образца и возрастает коэф. температуропроводности материала. Вторая критич. точка соответствует максим. кол-ву адсорбированной влаги, а влагосодержание образца в третьей критич. точке характеризует кол-во адсорбированной влаги, связанной с твердой фазой наиболее прочно. Кинетика последовательного удаления влаги из глин представлена схемой, являющейся общей для сушки тонких образцов колл. капиллярно-пористых в-в; по этой схеме приведен анализ водоудерживающих свойств различных глин для разных видов связи влаги с твердой фазой в-ва. А. Ровинский

6И73. **Об оптимальном температурном режиме в трубчатом реакторе.** Horn F., Troltenier U. Über den optimalen Temperaturverlauf im Reaktionsrohr. «Chem.-Ingr-Techn.», 1960, **32**, № 6, 382—393 (нем.; рез. англ., франц.).—Описаны различные методы расчета оптимального температурного режима реактора и подробно рассмотрены некоторые схемы р-ций. Указано, что проведение р-ции по кривой оптимальных т-р дает максим. выход продуктов. Отмечено, что сравнение выходов в оптимальном изотермич. реакторе и реакторе с оптимальным температурным режимом дает представление о преимуществе последнего. Основное внимание уделено расчету температурного режима трубчатого реактора, причем для решения полученных ур-ний использовалась вычислительная машина. Указано также на возможность применять модельные системы для того, чтобы определить необходимость проведения некоторых сложных р-ций по кривой оптимальных т-р, и для того, чтобы получить указания о характере изменения т-ры в р-циях со сложной кинетикой. Р. Терехин

6И74. **Фотохимические реакции в изотермическом трубчатом реакторе с ламинарным потоком.** Schechter R. S., Wissler E. H. Photochemical reactions in an isothermal laminar-flow chemical reactor. «Appl. Scient. Res.», 1960, **A9**, № 5, 334—344 (англ.).—Теоретически рассмотрены зависимости между конц-ией на выходе трубчатого реактора и скоростями диффузии, движения жидкости, хим. р-ции, а также скоростью подвода лучистой энергии при протекании фотохим. р-ции. Отмечено, что аналитич. решение задачи сложно и практически неприменимо. Приведено упрощенное ур-ние, учитывающее влияние перечисленных выше параметров, которое дает приближенные решения с достаточной для практики степенью точности; для степени превращения выше 20% и отношения $R^2 \cdot K \cdot I_0 / D > 10$ (R — радиус реактора, $K$ — константа скорости р-ции, $I_0$ — интенсивность источника света, $D$ — коэф. диффузии), разность между результатами точного и приближенного решений достигает 17—20%. Р. Терехин

6И75. **Кинетический метод количественного определения проскока в реакционных системах с различной интенсивностью перемешивания реагентов.** Полотнюк О. Я. «Инж.-физ. ж.», 1960, **3**, № 7, 127—131 (рез. англ.).—Предложено оценивать величину проскока газов сквозь псевдоожиженный слой, а также в других проточных и проточно-циркуляционных системах по уменьшению степени конверсии, в сравнении с рассчитанной по кинетич. ур-нию для систем без проскока. Рассмотрена методика вычисления проскока для систем с различной степенью перемешивания реагентов. Отмечено, что определение величины проскока по кол-ву пузырей и их размерам едва ли имеет практич. ценность. С. Забродский

6И76. **Конструирование сосудов с рубашками.** Feichtinger C. A. New idea in jacketed vessels. «Chem. Engng», 1960, **67**, № 18, 127—130 (англ.).—Для нагревания или охлаждения реактора применена рубашка, которая выполнена в виде спирали из полосового материала корытообразного профиля, приваренной по наружной поверхности сосуда. Приведены результаты гидростатич. и тепловых испытаний этой конструкции на моделях; эти результаты показывают высокую эффективность спиральной рубашки. А. Ровинский

6И77. **Замена вальцевой мельницы молотковой.** Meinhold Ted F., Boucher Armand. Slash mill maintenance over 90%. «Chem. Process. (USA)», 1960, **23**, № 2, 33—34 (англ.).—Сообщается о замене вальцевой мельницы молотковой (с целью сокращения эксплуатационных расходов) так, что обрабатываемый материал предварительно измельчается на вальцовой мельнице и затем поступает в молотковую мельницу (1800 об/мин); отмечено, что описанная замена дает снижение эксплуатационных расходов на 90% за счет упрощения отсасывающих устройств. Р. Коган

6И78. **Характеристики сит и грохотов.** Klima B. B., Davis D. S. Screen characteristics. «Chem. Process. (USA)», 1960, **23**, № 2, 63, 65, 67 (англ.).—Приведены номограммы для расчета сит и грохотов; при помощи этих номограмм по двум из трех параметров (диаметр проволоки $D$, расстояние между проволоками $M$, кол-ву отверстий на 1 *см* длины $n$ или свободному сечению $A$) определяется третий параметр. Номограммы даны в пределах: $D$ до 5,1 *мм*, $M$ до 11,2 *мм*, $n = 1$—40 отверстий на 1 *см*, $A$ до 80%. Р. Коган

6И79. **Прибор для ситового анализа с воздушным соплом.**—. Air jet sieve. «Chem. Process. (Engl.)», 1960, **6**, № 5, 12—13, 49 (англ.).—Описывается прибор для ситового анализа, состоящий из вертикального цилинд-

ра с горизонтально установленным внутри него ситом, на который помещается слой исследуемого сыпучего материала; сверху цилиндр закрыт герметичной крышкой. Непосредственно под ситом, в центре, расположено сопло для подачи сжатого воздуха, а к дну цилиндра сбоку приварен штуцер, по которому воздух удаляется из цилиндра. Пройдя через слой материала, воздух переводит его в псевдоожиженное состояние; частицы, прошедшие через сито, задерживаются тканевым фильтром. Отмечается, что при анализе фракций с размером частиц < 42 μ описанный способ обладает бо́льшей точностью и требует меньше времени, чем вибрационный метод. Б. Сумм

---

6И80. **Основы термодинамики для инженеров-химиков.** Gilmont Roger. Thermodynamic principles for chemical engineers. Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall, 1959, xxv, 339 pp., ill., 11.00 doll. (англ.)

6И81. **Доклады на международном симпозиуме по высокотемпературным технологическим процессам.** Proceedings of an International Symposium on High Temperature Technology, Oct. 6th—9th, 1959. New York—Toronto — London, McGraw — Hill Book. Co., Inc., 1960, 348 pp., ill. (англ.)

---

6И82. **Листовой горизонтальный фильтр периодического действия для фильтрации под давлением.** Перепелица Е. М., Левашов Н. П., Городыский Ю. Д. Авт. св. СССР № 125544, 15.01.60.—Описан фильтр, обечайка которого откатывается по балкам на катках посредством гидравлич. или электрич. привода. Осадок с поверхности вертикальных листов отделяется при помощи струнных ножей, которые совершают возвратно-поступательное движение вдоль поверхности листов и одновременно вибрируют; для улучшения условий отделения осадка производится его отдувка. Для увеличения производительности фильтра и уменьшения расхода металла на его изготовление фильтровальные листы укреплены при помощи анкерных связей, соединяющих крышки фильтра. В фильтре можно проводить разделение суспензий под давлением с применением вспомогательного в-ва или без него. В фильтре могут осуществляться последовательно стадии фильтрования, промывки (или пропаривания) осадка, сушки осадка, выгрузки его, регенерации фильтровальной ткани промывкой при одновременном воздействии струнных ножей. Переключение работы фильтра с одной стадии на другую производится автоматически; фильтр снабжен устройством, выключающим из работы фильтровальные листы с поврежденной тканью. И. Мезенцев

6И83. **Процесс смешения различных материалов в жидкой среде.**—. Procédé de mélange de substances quelconques dans un milieu liquide. [Mme Georges Lacour, née Madeleine Bouffette]. Франц. пат. 1217610, 4.05.60.—Предложен процесс смешения жидких, пастообразных и твердых материалов в жидкой среде, позволяющий получать однородные смеси. Смешение производится при ударе струи жидкости о стенку или при столкновении двух встречных струй, направляемых из сопел, расположенных друг против друга на одной оси или под некоторым углом. Для повышения интенсивности и качества смешения процесс может сопровождаться вибрацией жидкости. Кратность циркуляции жидкости, необходимая для полного смешения, зависит от типа среды и смешиваемых в-в. Аппараты, применяемые для смешения, аналогичны по устройству мельницам без измельчающих тел (напр. струйным мельницам). Рассмотрены различные варианты осуществления процесса смешения и применяемой аппаратуры. Описан аппарат для осветления р-ра сахара путем добавления извести. **И. Рискин**

6И84. **Процесс сушки влажных сыпучих материалов, разлагающихся при высоких температурах.**—. Nouveau procédé de séchage des matières humides très pulvérulentes thermiquement instables) [Eugène-Marie Burstlein, Soc. An. dite: Soc. des Aciéries de Longwy]. Франц пат. 1215218, 15.04.60.—При сжигании высококалорийного горючего (измельченного каменного угля, нефтяных масел, коксового и других горючих газов) т-ра достигает 2000°, тогда как многие материалы, подвергаемые сушке, разлагаются уже при 250—350°. Для снижения т-ры до 600° применяется метод смешения горячего воздуха с холодным. Предложен новый метод непосредственной сушки (без смешения горячего и холодного воздуха), при котором высушиваемый материал разделяется на несколько фракций по размерам частиц и поступает на сушку в определенной последовательности. Вначале поступает фракция наиболее крупных частиц, затем, в направлении уменьшения т-ры, в сушилку подаются фракции с последовательно убывающими размерами частиц. В случае, если наиболее крупная фракция неустойчива к воздействию высоких т-р вследствие недостаточно большого размера входящих в нее частиц или малого процентного содержания их в материале, в сушилку вводится вспомогательный сыпучий материал, не разлагающийся под действием высоких т-р и имеющий средний размер частиц, несколько превышающий размер таковых в наиболее крупной фракции высушиваемого материала. На выходе из сушилки вспомогательный материал отделяется от основного и вновь направляется в сушилку. В случае переменного содержания крупной фракции в основном материале подача вспомогательного материала регулируется в зависимости от кол-ва поступившей на сушку крупной фракции. Приведены примеры сушки лотарингской железной руды с помощью вспомогательного материала и без него. Отмечено, что применение нового метода дает возможность повысить к. п. д. с ~60% до значения, близкого к 100%, а также сократить во много раз расход воздуха. И. Рискин

6И85. **Метод определения эффективности контактирования газа и катализатора.** Eckstrom Hartley C., Frye Clifton G., Pickering Harold L., Tollefson Eric L. Method for determining gas-catalyst contacting efficiency. [Pan American Petroleum Corp.]. Пат. США 2918355, 22.12.59.—Предлагается метод определения эффективности контактирования, при котором используется модельная р-ция разложения озона с образованием кислорода. Смесь газов, обычно воздуха и озона, пропускается при нормальных т-ре и давлении через модель промышленного аппарата, заполненного катализатором, ускоряющим процесс разложения озона. Контроль степени разложения озона осуществляется йодометрич. методом с точностью до 0,002%. В зависимости от высоты слоя катализатора и степени разложения озона определяется эффективность контактирования. А. Терехин

---

**См. также:** Электрофильтры 6И111. Центрифуги 6М63, 6Н385. Центробежные насосы 6М205. Фильтрование 6Н377, 6Н379. Теплопередача в трубчатой печи 6М204. Абсорбция 6И105. Сушка 6М64, 6М382. Ректификация 6М226

## КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редактор *Н. Я. Феста*

6И86. **Экономически оптимальное оснащение действующего химического завода измерительными приборами и регуляторами.** Kammel Dieter. Die wirtschaftlich optimale Ausstattung eines bestehenden Chemiebetriebes mit Meß- und Regelungsgeräten, «Automatisierung» (DDR), 1960, 3, № 6, 235—240 (нем.; рез.

русск.).—Хотя комплексная автоматизация старых, действующих хим. произ-в экономич. не выгодна, так как требует коренного переоборудования з-да, все же повышение степени их автоматизации может дать значительный эффект. Приводится схема целлюлозного произ-ва и показываются возможности усовершенствования системы автоматики. Применение автоматич. регулирования в хлорной башне повышает использование реакционного объема и дает экономию Cl и затраты на автоматизацию окупаются менее чем за пол-года. Регулирование pH пульпы, выходящей из башни, сокращает расход NaOH. Кроме того установка регулятора pH повышает качество выходящего продукта. Библ. 17 назв. И. Ихлов

**6И87. Опыт применения телевидения в цехе аммиачной селитры Лисичанского химического комбината.** Ромбро С. Я., Телятников И. П. «Хим. пром-сть», 1960, № 4, 310—314.—Для визуального контроля отделения расфасовки и упаковки аммиачной селитры, находящегося на расстоянии 200 *м* от диспетчерской, лабораторией автоматики ГИАП проведены работы по реконструированию промышленной телевизионной установки типа ПТУ-ОМ. Реконструированная передающая камера состоит из двух узлов: головки камеры и механизма поворота. Головка камеры (собственно передающая камера) представляет собой корпус из нержавеющей стали, на лобовой стенке которой имеется два остекленных герметизированных окна: нижнее — для объектива и верхнее — для специально разработанной фотоприставки, предназначенной для автоматич. поддержания оптимального напряжения на сигнальном электроде передающей трубки при изменении уровня освещенности объекта в отношении 1:60. Головка камеры соединяется с поворотным механизмом посредством П-образной скобы. С целью увеличения срока службы электроннолучевой трубки было выбрано периодич. включение установки на сравнительно короткие отрезки времени. При этом с целью уменьшения времени прогрева до минимума был выбран дежурный режим работы электронной схемы, при котором во время холостой работы отсутствует анодное питание, а накал ламп находится под пониженным напряжением. Описанная установка находится в круглосуточной эксплуатации с октября 1958 г. и работает бесперебойно. М. Людмирский

**6И88. Автоматический потенциометр с динамической коррекцией первичных преобразователей.** Панасенко И. М., Рыбашов М. В., Цатурова И. А. В сб. «Автомат. управление». М., АН СССР, 1960, 160—168.—Для уменьшения влияния инерционности датчиков, в частности термопар, рекомендуется встроить в автоматич. потенциометр корректирующую цепочку в линии обратной связи. Амплитудно фазовая характеристика вторичного прибора с этой цепочкой должна быть обратной характеристике датчика При этом необходимо высокие частоты срезать, для того, чтобы уменьшить влияние помех. Приводится расчет амплитудно фазовой характеристики такой цепочки и показывается, что ее применение уменьшило постоянную времени системы потенциометр — термопара в 20 раз. Макет прибора был создан на основе потенциометра типа ЭПД-07. И. Ихлов

**6И89. Электронное измерение оборотов и расхода.** Zeilinger K. Elektronische Messung von Drehzahlen und Durchflußmengen. «Elektron. Rundschau», 1960, **14**, № 8, 324—326 (нем.; рез. англ., русск.).—Методы точного измерения скорости вращения валов заключаются в преобразовании, при помощи датчика, оборотов вала в электрич. импульсы, число которых пропорционально числу оборотов вала и отсчета числа импульсов за определенный отрезок времени. В качестве датчиков применяют: а) зубчатое колесо из феромагнитного материала, укрепленное на оси вала или дистанционного тахометра и вращающегося в магнитном поле; б) фотоэлектрич. датчики, в которых вращающийся вал периодич. прерывает свет, падающий на фотоэлемент. Второй метод особенно удобен там, где требуется отсутствие обратного воздействия датчика на вал. В качестве датчика времени применяют генератор стабилизированный кварцем. Путем соответствующего деления частоты устанавливают нужный масштаб времени, а следовательно и шкалу прибора. Счет импульсов производят обычным путем при помощи электронных пересчетных устройств и декадных указателей, напр., типа «Декатрон». Погрешность такого устройства определяется погрешностью временной базы (частоты генератора) и не превышает $10^{-5}$, что позволяет применять 5-декадные счетчики. Такое же устройство может быть применено для отсчета оборотов в счетчика Вольтмана для измерения расхода жидкости с точностью ±0,5%. И. Ихлов

**6И90. Регулирование уровня с помощью радиоактивных изотопов и изодромного регулятора.** Reinsch Hans H. Flüssigkeitsstand-Regelung mit Isotopen und PI — Regler, «Allgem. Schlosser- und Maschinenbauer-Ztg», 1960, **62**, № 9, 372—374 (нем.).—В современных паровых котлах с малым объемом воды автоматич. регулирование уровня является чрезвычайно важной задачей. В связи с возможностью значительного изменения нагрузки простая одноконтурная схема регулирования уровня неприменима. Приводятся, в качестве примера, 4 схемы, дополнительно включающие в систему регулирования: регулятор расхода питающей воды, регулятор оборотов насоса питания, регулятор перепада давления на регулирующем клапане или регулятор соотношения расходов пар/вода. В качестве чувствительного элемента для регулятора уровня рекомендуется радиоактивный уровнемер Показывается, что несмотря на значительный статистич. разброс показаний этого уровнемера, вследствие неравномерности распада радиоактивного в-ва источника излучения, все же удается получить хорошее регулирование уровня с точностью ±1 *см* при применении изодромного регулятора с большим временем изодрома. И. Ихлов

**6И91. Руководство по приборам для предприятий серной кислоты. 3. Приборы для измерения давления. 4. Приборы для измерения уровня.—.** «Рюсан. J. Sulfuric Acid Assoc. Japan», 1959, **12**, № 10, 290—305; 1960, **13**, № 5, 137—152 (японск.).—3. Описаны схемы и краткие характеристики 38 типов приборов для измерения давления газов. 4. Описаны схемы и краткие характеристики 51 типа приборов для измерения уровня жидкостей и сыпучих в-в. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 6, 22678. М. Гусев

**6И92. Емкостные мембранные манометры для измерения давления в области высокого и среднего вакуума независимо от рода газа.** Drawin H.-W. Kapazitive Membran — Manometer für Druckmessungen im Hoch- und Feinvakuumgebiet, unabhangig von der Gasart. «Glas-Instrum.-Techn.», 1960, **4**, № 5, 171—177 (нем.).—Фирма Atlas-Werke AG разработала и выпускает емкостные мембранные манометры для измерения малых абс. давлений типа МСТ и перепадов давлений типа ММТ. Приборы МСТ предназначены для измерений в пределах от $2 \cdot 10^{-1}$ до 20 тор. Давление измеряется по прогибу упругой мембраны, разделяющей камеры датчика. Этот прогиб вызывает изменение емкости между мембраной и неподвижным электродом. После соответствующего усиления разбаланс моста, вызываемый изменением емкости, передается вторичному измерительному прибору. Технич. данные: а) нелинейность ±2%; б) чувствительность $2 \cdot 10^{-2}$ тор на 1 деление шкалы вторичного прибора; в) точность ±2% от диапазона шкалы; г) рабочая т-ра — термостатирован при 50°, возможно повышение рабочей т-ры до 350°, т-ры термостатирования до 150°; д) негерметичность датчика $10^{-9}$ *нсм³/сек*; е) не боится перегрузок.

Прибор МММ измеряет разность давлений в диапазоне от $10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ тор. В приборе использован метод электростатич. компенсации. Для этой цели к мембране подается от 10-курбельного потенциометра напряжение постоянного тока, вызывающее притягивание мембраны и создающее нужное противодействующее усилие. Равенство этого усилия и усилия от давления на мембране определяется по перемещению этой мембраны, что контролируется по изменению емкости. Это изменение емкости измеряется мостовой схемой с усилением сигнала небаланса. Технич. данные: а) нелинейность ±0,3%; б) точность 0,3—1,5% в зависимости от измеряемой величины; в) максим. рабочая т-ра 180°. г) максим. перепад давлений на мембране 50 тор. Остальные данные такие же, как у МСТ. Корпуса датчиков изготовлены из нержавеющей стали, что позволяет их применять для агрессивных газов. Приведены частотные характеристики обоих датчиков, а также расчеты прогиба мембраны и изменения емкости в зависимости от давления. И. Ихлов

**6И93. Рабочие формулы для определения расхода сухих и влажных газов.** Milewski Bolesław. Wzory użytkowe na natężenie przepływu gazów suchych i wilgotnych. «Pomiary, automat., kontrola», 1960, **6**, № 8, 316—317 (польск.).—Предложен разработанный автором рационализированный метод расчета расхода сухих и влажных промышленных газов, определяемого по перепаду давления газа в измерительном сужении газопровода. Приведен вывод ф-л расчета и даны вычисленные на их основе величины постоянных коэф. для часто встречающихся условий измерения расхода сухих и влажных промышленных газов. Ю. Скорецкий

**6И94. Коррекция калибровки при измерении расхода газа.** Gross Sidney. Gas flow calibration correction. «Chem. Engng», 1960, **67**, № 17, 154 (англ.).—Приводятся график и ф-лы для внесения поправок на изменение давления и т-ры при измерении расходов газов. И. Ихлов

**6И95. Замечания к практике измерения расхода нормализованными диафрагмами.** Hirschleber A., Heide K. Bemerkungen zur Praxis der Durchflußmessung mit genormten Blenden. «Automatisierung» (DDR), 1960, 3, № 6, 247—251 (нем.; рез. русск., англ.).—С целью стандартизации расчетных операций при выборе диафрагм (Д) предлагаются таблицы, на которых дана последовательность всех операций. Одна таблица предусматривает определение расхода по заданной Д, а другая — определение параметров Д по заданным данным произ-ва. Отдельная таблица предусмотрена для внесения паспортных данных Д, установленной на трубопроводе. Применение таких таблиц значительно упрощает проведение расчетов и является подготовительной ступенью к программированию вычислительных машин. И. Ихлов

**6И96. Исследование потоков с помощью радиоактивных изотопов.** Ramdohr Harald. Strömungsuntersuchungen mit radioaktiven Nukliden. «Gas- und Wasserfach», 1960, **101**, № 34, 853—855 (нем.).—С помощью радиоактивных изотопов, методом меченых атомов, можно производить следующие измерения и исследования: а) скорости перемещения в-ва в трубопроводе или скорости циркуляции путем измерения времени прохождения радиоактивной маркировки между двумя заданными точками; б) расхода в-ва; в) распределения в-ва в аппаратуре путем счета импульсов в различных точках этой аппаратуры; г) измерения полного объема в-ва путем добавки определенного кол-ва маркирующего радиоактивного в-ва и измерение активности единицы объема. Приводится ряд практич. применений указанных методов. Библ. 28 назв. И. Ихлов

**6И97. Обзор пробоотборников, рекомендуемых для улучшения регулирования качества перерабатываемых потоков.** Poundstone A. R. A resume of recommended sampling techniques for better feed quality control. «Cereal Sci. Today», 1960, **5**, № 6, 174—175, 178 (англ.)

**6И98. Современные достижения в области измерения влажности воздуха.** Meel D. A. van. Recente ontwikkelingen op het gebied van luchtvochtigheidsmeting. «T. N. O. nieuws», 1960, **15**, № 5, 217—220 (гол.).—Обзор. Г. Стеллих

**6И99. Измерение влажности воздуха в измерительных помещениях.** Siebrecht F. Feuchtemessung der Luft in Prüf- und Meßräumen. «Techn. Zbl. prakt. Metallbearb.», 1960, **54**, № 8, 384—387 (нем.).—Обзор методов измерения и регулирования влажности воздуха помещений. Рассматриваются: а) волосяные и пластмассовые гигрометры; б) колориметрич. бумажные индикаторы; в) психрометрич. методы с влажным и сухим термометрами; г) влагомер электрокондуктометрический с LiCl. Приводятся основные понятия и показываются особенности измерения относительной и абс. влажности. Для автоматич. регулирования влажности рекомендуются методы «в» и «г». И. Ихлов

**6И100. Уменьшение эксплуатационных расходов системы автоматического регулирования pH.** Sproston Ralph G., Jr. Upkeep cost reduced on automatic pH control. «Oil and Gas J.», 1960, **58**, № 34, 95—96 (англ.).—Для быстрого обнаружения неисправностей в цепях измерения и регулирования pH рекомендуется применение устройства, моделирующего сигналы электродной цепи. Это устройство представляет собой делитель напряжения с высокоомным выходом и включается в систему вместо электродов. Этим удается проверять исправность системы (усилителя, проводки, потенциометра и т. д.). Установка термометров сопротивления для температурной компенсации электродов позволяет значительно снизить погрешность от колебаний т-ры. Для уменьшения загрязнений электродов рекомендуется их устанавливать в измеряемом р-ре на глубине 76—100 *мм*. При этом необходим напорный сосуд для KCl для того, чтобы избежать загрязнения KCl измеряемым р-ром. И. Ихлов

**6И101. Электроды для измерения pH.** Wirz Willy W. Elektroden für die pH — Messung. «Chem. Rundschau», 1960, **13**, № 17, 440—443 (нем.).—Обзор конструкций стеклянных электродов, выпускаемых фирмой Polymetron для различных областей применения. И. Ихлов

**6И102. Новый газоанализатор для непрерывного определения и регистрации процентного содержания $CO_2$ в выдыхаемом воздухе (типа ГУФ-1).** Абдрахманов М. И., Трофимовский М. Р. «Казанск. мед. ж.», 1960, № 3, 91—93.—В Казанском конструкторском бюро спроектирован настольный портативный прибор, предназначенный для непрерывного определения содержания $CO_2$ в выдыхаемом человеком воздухе (как при естественном, так и при искусств. дыхании в момент операции). Прибор работает по фотоколориметрич. методу регистрации изменения оптич. плотности (цвета) индикаторного р-ра при пропускании через него газовой смеси с содержанием $CO_2$. Малые дозы исследуемой газовой смеси отбираются мембранным насосом (непрерывно или периодически) и через 3-ходовый кран и увлажнитель поступают в диффузор с индикаторным р-ром, состоящим из 0,005% водн. р-ра индикатора бромтимолового синего, растворенного в 0,05%-ном водн. $NaHCO_3$. При изменении конц-ии $CO_2$ 0—12% окраска индикатора изменяется от синего до желтого через зеленый. За счет этого меняется спектральный состав луча света, проходящего через светофильтр и нижнюю часть колбы с индикатором, что приводит к возникновению на фотоэлементе фототока различной интенсивности. Второй (сравнительный) фотоэлемент расположен перед индикатором и предназначен для гашения неизменяющейся части спектра и устранения влияния изменения силы света при колебаниях напряжения питания. Разность фототоков обоих элементов подается на вход электронного уси-

лителя автоматич. уравновешенного моста, где сравнивается с некоторым постоянным напряжением. В зависимости от величины и фазы суммарного сигнала приходит в движение реверсивный двигатель компенсирующего устройства. Перемещение двигателя связано с пером регистратора. Результаты клинич. испытаний в Ин-те хирургии АМН СССР показали, что погрешность прибора не превышает ±0,2% $CO_2$ при шкале 0—12%. Сопротивление дыханию составляет ... вод. ст. Максим. время запаздывания ⩽ 2 мин. Прибор работает от сети переменного тока напряжен... и частотой 50 *гц*. М. Людмирский

**6И103. Характеристики импульсного трубопровода как элемента системы автоматического регулирования.** Финкельштейн С. М. В сб. «Автоматиз. произв. процессов». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 57—68.—Экспериментальные и аналитич. исследования импульсного трубопровода (диам. 6—25 *мм* и длиной > 100 *м*) показали, что отраженные волны практически отсутствуют и не влияют на процесс изменения давления на выходном конце трубопровода. Это позволяет аппроксимировать трубопровод двумя элементарными звеньями: звеном чистого запаздывания (с временем запаздывания, пропорциональным длине трубопровода) и условным одноемкостным звеном с некоторой постоянной времени, зависящей от гидравлич. сопротивления трубопровода и его емкости. М. Людмирский

**6И104. Поток воды управляет реле времени.** Sideman S., Giladi J. Water flow controls time-delay relay, «Chem. Engng», 1960, 67, № 16, 145—146 (англ.).—Описывается конструкция реле времени, в котором в качестве элемента задержки использовано вытекание воды из сосуда. Для этой цели в стеклянном сосуде на коромысле подвешен стеклянный поплавок, который при понижении уровня в этом сосуде замыкает Hg-контакт, укрепленный на коромысле. Пусковой сигнал открывает электромагнитный клапан на выходе воды. Время срабатывания этого реле регулируется игольчатым вентилем, управляющим скоростью вытекания воды, а следовательно и скоростью понижения уровня в сосуде. И. Ихлов

---

**6И105. Динамические свойства и автоматическое регулирование колпачковой абсорбционной колонны.** Сигаске Н. (Междунар. федерация по автомат. упр. 1-й Междунар. конгресс по автомат. упр.). М., АН СССР, 1960, 16 стр., илл.

**6И106. Исследование динамики изменения давления в системах, содержащих газ, и в частности исследование политропических процессов.** Хавераен С. (Междунар. федерация по автомат. упр. 1-й Междунар. конгресс по автомат. упр.). М., АН СССР, 1960, 20 стр., илл.

**6И107. Определение характеристик непрерывных движущихся потоков жидкости посредством импульсных возмущающих воздействий.** Хед Ф. Е., Хоуги Д. О., Уолш Р. А. (Междунар. федерация по автомат. упр. 1-й Междунар. конгресс по автомат. упр.). М., АН СССР, 1960, 10 стр., илл.

**6И108. Возможности табулирования оптимальных процессов регулирования и полученные до сего времени результаты.** Стрейц В. (Междунар. федерация по автомат. упр. 1-й Междунар. конгресс по автомат. упр.). М., АН СССР, 1960, 19 стр., илл.

**6И109. Автоматизация отбора и химического анализа проб.** Пэйшент Д. А. (Междунар. федерация по автомат. упр. 1-й Междунар. конгресс по автомат. упр.). М., АН СССР, 1960, 16 стр., илл.

**6И110. Электрические методы и приборы для измерения и регулирования влажности.** Берлинер М. А. М.—Л., Госэнергоиздат, 1960, 319 стр., илл., 10 р.

**6И111. Устройство для регулирования напряжения электрофильтров.** Mauve Werner. Einrichtung zur Spannungsregelung bei Elektrofiltern. [LICENTIA Patent-Verwaltungs-G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1059412, 21.01.60.—В предлагаемом устройстве управление напряжением электрофильтра производится мотором, который вращается в сторону понижения этого напряжения при увеличении числа пробоев и в сторону повышения напряжения под действием задатчика. И. Ихлов

**6И112. Способ и устройство для изменения уровня конденсата в паровом пространстве теплообменника.** Jenssen S. K. Sätt att variera kondensatnivån i värmeväxlares upphettningsångrum och anordning för sättets genomförande. [AB Rosenblads Patenter]. Швед. пат. 168987, 20.10.59.—Патентуется система питания теплообменника (Т), служащего для нагрева до постоянной т-ры конденсированным паром. В отличие от известных систем питания паром от парогенератора, получающего в свою очередь из Т конденсат с помощью насоса, паровое пространство патентуемого Т подпитывается возвратом конденсата из водяного пространства парогенератора. Это облегчает возможность своевременного регулирования уровня конденсата в соответствии со скоростью его выпадения в Т и с колебаниями потребности в тепле. Для этого регулирующий клапан, управляемый зависящими от т-ры импульсами, помещается в трубопроводе возврата конденсата в Т и регулирует подачу конденсата на вход питающего парогенератор насоса так, что производительность насоса соответствует уровню конденсата и т-ре нагреваемой среды. В другом варианте регулирующий клапан вводится между насосом и парогенератором. Г. Стеллих

**6И113. Регулятор для центробежных сепараторов.** Thylefors H. W. Reglerdon för centrifugalseparatorer. [AB Separator]. Шведск. нат. 167902, 21.07.59.—Патентуется конструкция регулятора, устраняющего возможность переполнения сепаратора, отказа водяного затвора или сдвига поверхностей раздела между компонентами сепарируемого материала. Регулятор прямого действия установлен на байпасе и в зависимости от разности давлений между выходом и входом сепаратора управляет кол-вом поступающего в сепаратор и выдаваемого из него материала. Г. Стеллих

---

**См. также:** Контроль в цементной пром-сти 6К429. Автоматизация: коксовых печей 6М95; процесса стерилизации консервов 6Н28; в переработке зерна 6Н34; осветления сусла 6Н360; в процессе отбелки тканей 6П571. Автоматич. регулирование обогрева коксовых печей 6М97. Автоматич. контроль работы колонны 6М137. Счетно-решающие машины на нефтеперерабатывающих з-дах 6М168. КИП: в нефтеперерабатывающей пром-сти 6М184; на спиртовых з-дах 6Н302; в сахарной пром-сти 6Н384; в бумажном произ-ве 6П451, 5П506

## КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

**6И114. Коррозия металлов и ее предотвращение.** Wormwell Frank. La corrosione dei metalli e la sua prevenzione. «Ann. chimica», 1960, 50, № 1-2, 288—295 (итал.).—Сообщение на VIII Национальном хим. Конгрессе в г. Турине в мае — июне 1958 г. Приводятся результаты длительного исследования факторов, влияющих на коррозию и окисление металлов в атмосфере и в почвенных условиях. Эти исследования позволили усовершенствовать способы защиты металлов с помощью замедлителей коррозии, покрытий и др. Б. Лапина

**6И115. Современное состояние работ смешанной комиссии по коррозии подземных трубопроводов.** Carriere J. E. La situation actuelle de la commission

mixte de corrosion des canalisations enterrées, Bull. trimestr. CEBEDEAU», 1960, № 48, 68—71 (франц.).—Сообщение о работах смешанной комиссии Бельгии, Голландии и Люксембурга (Бенелюкс), Франции и Западной Германии. Ю. Аронсон

6И116. **Материалы для конструирования химической аппаратуры.—.** Materials of construction for chemical plant. «Chem. and Process Engng», 1960, **41**, № 4, 128 (англ.).—Приведен перечень материалов как металлических, так и неметаллических, применяемых в хим. машиностроении. И. К.

6И117. **Специальные чугуны.** Lemal P. Les fontes spéciales. Rev. univers. mines, 1960, **16**, № 2, 81—85 (франц.).—Описаны спец. чугуны (СЧ) наиболее часто применяемые в хим. пром-сти. Различают 3 группы СЧ: жаропрочные, коррозионностойкие и износостойкие. Приведены эксплуатационные характеристики коррозионностойких СЧ, содержащих 30% Cr, высококремнистых с 14—16% Si и аустенитных с 21% Ni, 15% Ni и 6% Cr. Из износостойких СЧ описаны чугуны с 4,5% Ni и 2% Cr и высокохромистые с 30% Cr. Я. Поляков

6И118. **Антикоррозионные свойства конструкционных материалов.** Schillmoller C. M., LaQue F. L. New look at sulfuric-resisting alloys. «Chem. Engng», 1960, **67**, № 7, 170, 172, 174 (англ.).—Построена диаграмма, позволяющая определить возможность применения того или иного металла или сплава в определенных агрессивных условиях. Описаны свойства некоторых конструкционных металлов и сплавов, а также составы важнейших сплавов. Н. Михайлов

6И119. **Проблемы коррозии при конструировании.** Clarke S. G. Corrosion as a design problem. «Chemistry and Industry», 1960, № 4, 84—89 (англ.).—Рассмотрены проблемы выбора конструкционных материалов и защитных покрытий. Библ. 19 назв. Н. П.

6И120. **Кинетические исследования процесса окисления железа при высоких температурах и низких давлениях кислорода. III—IV.** Belin Pierre. Etude cinétique de l'oxydation du fer aux températures élevées et sous basses pressions d'oxygène. III—IV. «Corros. et anticorros.», 1960, **8**, № 4, 140—157 (франц.).—Приводятся результаты аналитич. исследования изотерм и изобар окисления и влияния давления $O_2$ на кинетику процесса. Опыты проводились при давлениях $O_2$ в пределах 1—20 *мм* рт. ст. и т-рах > 800°. Установлено, что давление $O_2$ не влияет на скорость окисления FeO в $Fe_3O_4$. В р-ции $Fe + {}^1/_2O_2 \rightarrow FeO$ показано, что постоянная скорости окисления зависит от давления по закону, выведенному автором. Влияние давления $O_2$ на р-ции образования FeO при одной и той же т-ре объясняется изменением механизма диффузии. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 17, 69884. Я. Матлис

6И121. **Механизм и законы окисления циркония при высокой температуре.** Sainfort G. Les mécanismes et les lois d'oxydation du zirconium à haute température. «Mém. scient. Rev. métallurgie», 1959, **56**, № 7, 704—712 (франц.; рез. англ., нем.).—Исследован процесс окисления образцов Zr кислородом при 773, 883 и 985°. Вид окислов при 773 и 883° отличается от получаемого при 985°. Окисление в первых двух случаях идет во времени по кубич. закону $W^3 = kt$, а при 985° по линейному закону, что объясняется растрескиванием окисной пленки. Проведено также рентгенографич. исследование слоев на различной глубине. Механизм окисления Zr при 773 и 883° заключается в проникновении $O_2$ по границам зерен и затем вглубь отдельных зерен. При 985° диффузия идет не вдоль границ зерен, а непосредственно вглубь металла, начиная с поверхности раздела газ/металл. Ю. Аронсон

6И122. **Окисление и коррозия циркония и его сплавов. VIII. Влияние облучения нейтронами на скорость растворения $ZrO_2$.** Alcock K., Cox B. The oxidation and corrosion of zirconium and its alloys. VIII. The effect of neutron irradiation on the dissolution rate of $ZrO_2$. «Atomic Energy Res. Establ.», 1959, № R3114, 8 pp., ill. (англ.).—Опыты проводились с особо чистой окисью циркония $ZrO_2$, которая облучалась в ядерном реакторе потоком нейтронов. Навеска 0,5 *г* $ZrO_2$ растворялась в р-ре, приготовленном смешением 10 *мл* 48% HF, 100 *мл* конц. $HNO_3$ и 90 *мл* воды. Р-р с $ZrO_2$ находился в спец. полиэтиленовой трубке внутри Al-контейнера, вращавшегося непрерывно со скоростью 10 об/мин. Т-ра р-ра поддерживалась постоянной 60 ± 0,2°. Предварительно было установлено, что выдержка без облучения в течение часа 0,1 *г* $ZrO_2$ в 10 *мл* р-ра приводит к накоплению в р-ре измеримых кол-в Zr. Дозиметрия потока тепловых нейтронов осуществлялась с помощью кобальтовых образцов, располагавшихся на дне контейнера. Результаты испытания представлены в виде зависимости скорости растворения (СР) (% растворенного $ZrO_2$) необлученного и облученного $ZrO_2$ от продолжительности испытания. В течение часа растворяется примерно 20% необлученного и 35% облученного $ZrO_2$. СР $ZrO_2$ после предварительной прокалки при 850° 24 часа, уменьшается за это же время приблизительно до 15%. С увеличением времени испытания СР замедляется во всех случаях. Увеличение СР $ZrO_2$ при облучении и уменьшение СР прокаленного $ZrO_2$, по-видимому, связано с изменением поверхностной структуры окислов. Часть VII см. РЖХим, 1961, 4И227. Ю. Сорокин

6И123. **Окисление и коррозия циркония и его сплавов.** Cox B. Oxidation and corrosion of zirconium and its alloys, «Corrosion», 1960, **16**, № 8, 86—90 (англ.).—Исследован механизм разрушения защитных окисных пленок (ОП) на Zr дуговой плавке и циркаллое-2, образующихся при коррозии в водяном паре и в сульфатных р-рах при 300°. Электронномикроскопич. исследование показало, что рост ОП до критич. толщины (2500—3000 А) на исследованных металлах происходит равномерно. В дальнейшем рост ОП на Zr происходит преимущественно над границами зерен, что приводит к возникновению внутренних растягивающих напряжений и растрескиванию ОП вначале вдоль границ зерен, а потом по всей поверхности. Рост ОП выше критич. толщины связан с образованием ориентированного моноклинного окисла $ZrO_2$. Преимущественное окисление Zr вдоль границ зерен вызывается ускоренной диффузией $O_2$ через дефекты ОП на этих участках, что в свою очередь связано с разориентацией решеток соседних зерен металла. У циркалоя-2 рост ОП на всех стадиях окисления протекает равномерно по всей поверхности. Библ. 13 назв. А. Гришин

6И124. **Увеличение коррозионной стойкости циркония с повышением его чистоты.** Kuhn W. E. Higher purity boosts zirconium resistance. «Chem. Engng, 1960, **67**, № 3, 154, 156, 158, 160 (англ.).—Приводятся данные по скорости коррозии (СК) Zr в HCl (к-та), $H_2SO_4$, $HNO_3$ и $H_3PO_4$. Даже небольшое снижение примесей в Zr приводит к значительному уменьшению СК в HCl (к-та) и к изменению характера коррозии от межкристаллитной к равномерной. Приведены данные по влиянию состояния поверхности Zr на его СК. Электрополировка и вакуумный отжиг значительно снижают СК Zr в HCl (к-та). Образование гидрида Zr под окисной пленкой нарушает ее связь с основным металлом и приводит к ее растрескиванию и быстрому разрушению. Наличие ионов Fe в 20%-ной кипящей HCl (к-та) в кол-ве > 0,001% резко увеличивает СК Zr как общей, так и точечной. Введение ионов Cu (0,005%) в 20%-ную кипящую HCl приводит к охрупчиванию, коррозионному растрескиванию и к усилению точечной коррозии Zr. В 70%-ной $HNO_3$ при т-рах вплоть до кипения СК Zr промышленной чисто-

ты < 2,5 μ в год, СК того же металла в 20%-ной кипящей HCl 115 μ в год. А. Г.

**6И125. Окисление сплава Fe-Si-Al при высокой температуре.** Sugiyama Masataka, Nakayama Tadayuki. «Босёку гидзюцу, Corros. Engng», 1959, 8, № 11, 463—467 (японск.; рез. англ.).—Исследован процесс окисления сплавов Fe-Si-Al (1—6% Si + 1—7% Al) электронноскопич., рентгеноскопич. и металлографич. методами. Установлено, что в воздухе при 700—1000° на поверхности образуются защитные пленки, состоящие из аморфной $SiO_2$ или мелкокристаллич. $Al_2O_3$. При 1200° в окисленном слое обнаружено присутствие кристаллов $Fe_2SiO_4$. Эвтектич. точка системы $Fe_2SiO_4$ — FeO соответствует 1170°, поэтому антикоррозионная стойкость сплавов заметно снижается при 1200°. Из резюме авторов

**6И126. О влиянии давления кислорода на скорость окисления чистого железа.** Rahmel Alfred, Engell Hans-Jürgen. Über den Einfluß des Sauerstoffdruckes auf die Oxydationsgeschwindigkeit von reinem Eisen. «Arch. Eisenhüttenwesen», 1959, **30**, № 12, 743—746 (нем.).—Установлено, что кинетика окисления Fe в широких пределах подчиняется параболич. закону и не зависит от давления $O_2$. Л. А.

**6И127. Коррозия сталей в горячих газах.** Keller Hans. Korrosion von Stählen in heißen Gasen. «Chem.-Ingr.-Techn.», 1960, **32**, № 9, 582—584 (нем.; рез. англ., франц.).—Рассмотрено коррозионное поведение труб из ферритной Cr-стали X10 CrAl 24 и аустенитной Cr-Ni-стали X15CrNiSi2520 в нефтеперерабатывающих аппаратах при протекании крекинг-процессов при т-рах ~1000°. Установлено существенное влияние содержащихся в газах S и V на скорость коррозии. Ферритная сталь оказалась более пригодной по сравнению с аустенитной сталью, так как она не склонна к образованию продуктов коррозии, способствующих прилипанию к поверхности труб в серусодержащих газах и значительно более устойчива в присутствии V, особенно при добавке в нефть доломита. Однако применение ферритных сталей ограничивает более низкая их прочность при высоких т-рах при длительной нагрузке по сравнению с Ni-содержащими сталями. А. Козьминский

**6И128. Стойкость к коррозии в воде при высокой температуре сплавов Al-Fe-Ni после длительного нагревания. Влияние добавок Ti и Zr.** Lelong P., Moisan J., Herenguel J. Tenue à la corrosion par l'eau à haute température de l'alliage Al-Fe-Ni après des chauffages de longue durée. Influence des additions Ti et Zr. «J. Rapp. CEA», 1959 (1960), № 1314, 29 p., ill. (франц.; рез. англ.).—Испытаны образцы сплавов, полученных путем добавления к 99,99%-ного Al 1% Fe и 1% Ni, а также с разным содержанием добавок Zr и Ti. После коррозионных испытаний в очищ. воде (pH 6) при 350° в течение 10 и 250 час. определялась глубина коррозии (К). Установлено, что добавки Zr и Ti измельчают дендритную структуру сплавов. При повышении содержания Zr 0,05—0,15% влияние его увеличивается, а влияние Al не изменяется и меньше сказывается на скорости К. В литом состоянии без нагрева К примерно вдвое, втрое сильнее. Чем выше т-ра нагрева, тем меньше различие между К литых и нагартованных сплавов. Совместное введение Zr и Ti несколько снижает их защитное действие. Добавка 0,30% Zr также снижает его — появляется новая фаза, богатая Zr. Оптимальное содержание Zr — между 0,15 и 0,30%. Ю. Аронсон

**6И129. Коррозия сплава урана с 5% Zr и 1,5% Nb в воде при высоких температурах.** Draley J. E., Greenberg S., Ruther W. E. The high-temperature aqueous corrosion resistance of the uranium-5% zirconium-1½% niobium alloy. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 9, 732—740 (англ.).—Рассматривается коррозионное поведение (КП) образцов (Об) сплава U-5%Zr-1,5Nb, большинство которых подвергалось термообработке на γ-фазу с последующим старением. Исследованиями показано, что режим термообработки влияет на коррозионную стойкость (КС) сплава (Сп), так как γ-U с объемно-центрированной кубич. решеткой и мартенсит с искаженной α-решеткой обладают высокой КС, в то время как α- и β-уран отличаются низкой КС при высоких т-рах. Наибольшая КС получена при закалке с 725—1000° в сплав Вуда или воду, причем время выдержки при т-ре закалки не изменяет КС Сп. Оптим. режим старения, повышающего КС Сп,—выдержка при 400° в течение 2 час. Отмечено также, что при нагреве под закалку в вакууме из Об выделяется $H_2$ в значительном кол-ве. Присутствие $H_2$ в Сп ухудшает его КС. Старение Об после обработки их в соли приводит к конц-ии $H_2$ по границам зерен, что может служить причиной возникновения трещин и способствовать переходу мартенсита в α-фазу и что приводит к потере КС. Исследованиями также установлено, что после закалки Сп имеет искаженную α-структуру мартенсита, повышение т-ры и времени старения усиливают выделение второй фазы по границам зерен. Возврат к параметрам решетки нормального α-урана и коагуляция второй фазы приводят к потере КС Сп. Установлено, что в Сп и после закалки присутствует вторая фаза. При коррозии нелегированного U в насыщенной воздухом дистилл. воде на его поверхности образуется тонкая защитная пленка двуокиси урана, после достаточно длительных выдержек наблюдается разрушение этой пленки в некоторых точках. Предполагают, что точки разрушения пленки представляют собой участки, на которых $H_2$, образовавшийся в результате коррозии, реагирует с пленкой на поверхности раздела металл-пленка. Выше 60—70° защитная пленка на нелегированном уране в насыщ. воздухом воде уже не образуется, легирование урана Zr может уменьшить реакционноспособность урана с $H_2$, так на Сп U + 5% Zr защитная пленка образуется в кипящей дистил. воде. Предполагается, что ни Nb, ни Zr не могут обеспечить полной защиты Сп от $H_2$. Предполагается также, что равномерное распределение $H_2$ в металле уменьшает скорость коррозии Сп и может быть достигнуто в Сп со стабилизированной γ-фазой. Библ. 18 назв. А. Москвичева

**6И130. Сплавы алюминия, железа-никеля стойкие против коррозии в воде при высокой температуре. Основы их свойств; улучшение их качеств.** Coriou H., Fournier R., Grall L., Hure J. Les alliages aluminium-fer-nickel résistant à la corrosion par l'eau à haute température. Bases de leurs propriétés — leur amélioration. «Rapp. CEA», 1959, № 1313, 24 p., ill. (франц.; рез. англ.).—Под воздействием воды при 350° и пара при 395° чистый 99,99%-ный Al ($A_9$) подвержен межкристаллитной коррозии (МК) с образованием пузырей. Прорыв стенок пузырей под давлением водорода приводит к проникновению агрессивной среды вглубь металла. При добавлении 0,5% Fe и до 1% Ni ($A_5$) образуется твердый р-р неподверженный МК. Если при легировании Al образуется вторая фаза в виде очень тонкой и равномерно распределенной сетки достигается полная защита его от внутренней коррозии. Испытания $A_5$ в указанных условиях в течение 6 200 час. показали, что при недостаточно равномерном распределении второй фазы образуются водородные пузыри. Они хорошо выявляются серебрением образцов. В случае ликвации основного сплава и образования участков твердого р-ра с пониженным содержанием Fe и Ni происходит МК с образованием включений окислов. В листовом материале включения образуются в глубине, в слоях неизмененных при прокате. Исследование сплавов Al с 1% Ni и 0,85% Fe с добавками Ti и Zr показало, что наиболее благоприятная структура и наименьшее увеличение веса при коррозии в водяном паре при 350, 370 и 395° достигается

введением 0,1% Ti. Сплав с 0,05% Ti сильно корродировал при 370°. Добавка Zr ухудшает свойства сплава при испытании в водяном паре. При испытаниях в воде при 350° увеличение веса всех сплавов с Ti и Zr было примерно одинаково. Свойства сплавов легированных Ti и Zr ниже чем только с одним Ti и выше чем с одним Zr. Испытания сварных образцов привели к аналогичным результатам. Ю. Аронсон

**6И131. Окисление пленок магния, полученных путем испарения.** Cohen M. S. Oxidation of evaporated magnesium films, «Acta metallurg.», 1960, **8**, № 6, 356—361 (англ.; рез. франц., нем.).—Исследована скорость окисления Mg при пропускании $O_2$ в высоком вакууме в интервале т-р от —76° до 136°. Структура поверхности исследована электронографически и посредством электронного микроскопа. Ю. Аронсон

**6И132. Исследование тонких металлических пленок как индикаторов коррозии.** Roller David, Rohrback G. H. Development of thin metal film corrosion indicators, «Corrosion», 1960, **16**, № 8, 105—110 (англ.).—Тонкие пленки (П) металла могут быть использованы как индикаторы (И) агрессивности влажных сред в качестве чувствительных элементов при хранении различных изделий. Установлено, что П Fe и Mn являются наиболее эффективными как И, в то время как другие металлы корродируют или слишком быстро (Ca, Sr), или слишком медленно (Cu, Co), или слишком неравномерно. Основным металлом для И было выбрано Fe. Индикаторные П наносились на полупрозрачные или прозрачные пластмассовые подкладки, распылением в вакууме при давлении $5\cdot10^{-5}$ *мм* рт. ст. при пропускании тока в течение 5—10 сек. в зависимости от толщины П. Обычно применялись П толщиной ~0,001 Å. Скорость коррозии (СК) оценивалась визуально или по изменению электросопротивления П, или обоими способами одновременно. Исследованиями установлено, что для того, чтобы СК индикаторной П была соизмерима с СК стальных деталей, П надо обрабатывать в $NH_4Cl$ и $Na_2CrO_4$. Обработка П 4 ч. $Na_2CrO_4$ и 1 ч. $NH_4Cl$ давала воспроизводимую коррозию, причем при относительной влажности < 40% и т-ре 25° коррозия не наступает, при более высокой влажности и т-ре СК возрастает. Обработка большим кол-вом $NH_4Cl$ уменьшает время до наступления коррозии. $Na_2CrO_4$ действует как замедлитель коррозии, поэтому имеется необходимый начальный период замедленной коррозии. При применении индикаторных П необходимо контролировать толщину $NH_4Cl$ на поверхности И, оптимальной считается толщина $\sim 0{,}6\cdot10^{-5}$ *г/см²*. Если И обработан солями, то чистота и состав Fe, из которого он получен, не оказывает решающего влияния на СК. В случае биметаллич. П СК возрастает в результате появления гальванич. пар. Показано, что для визуальных наблюдений более удобны прозрачные подложки, они дают возможность легче обнаружить первые признаки начала коррозии с обратной стороны П. Считается необходимым, чтобы индикаторные П изготавливались и обрабатывались таким образом, чтобы они имели начальный период замедленной коррозии ≥ 48 час. при влажности атмосферы 60% и 25°. Период замедленной коррозии индикаторных П можно увеличить, применяя обработку летучими замедлителями коррозии. Визуальные U обычно монтируются в крышки ящиков, в которых хранятся законсервированные детали, при этом появление оранжевых пятен продуктов коррозии на И является сигналом опасности; И, показывающие начало коррозии по изменению электросопротивления, обычно упаковываются вместе с консервируемыми деталями. Электрич. И и приборы, с которыми они комплектуются, подобраны и отградуированы так, что сигнал опасности подается при увеличении электросопротивления П более, чем в 100 раз (с 10 до 1000 *ом*), это увеличение сопротивления соответствует коррозионному поражению 30% поверхности П. А. Москвичева

**6И133. Атомарный водород способствует коррозии покрытой лаком стальной пластины и препятствует образованию пузырьков.** Laar J. A. W. van. Het DIA-effect. Atomaire waterstof als medium dat bij een gelakte stalen plaat de corrosie bevordert en de blaarvorming tegengaat. «Verfkroniek», 1960, **33**, № 8, 296—307 (гол.; рез. франц., англ., нем.).—Исследован механизм дифференциальной аэрации (ДИА) полностью и частично покрытой лаком стальной пластины, погруженной в аэрированную воду и изучена роль развивающегося в этом процессе на неокрашенных участках образца атомарного водорода, стимулирующего коррозию и замедляющего выделение пузырьков $H_2$ под слоем лака на катодных участках пластины. Изучен также ДИА в зависимости от способа предварительной обработки поверхности металла, наличия царапин и т. п., а также наличия Cu- или другого покрытия на стальной пластине. Дана теория и практич. выводы ДИА; приведены фотоснимки, иллюстрирующие поведение пластин в аэрированной воде без наложения тока, при электролизе и в сыром воздухе. Описаны результаты потенциометрич. измерений и анализов газов. М. Голомбик

**6И134. Влияние pH в интервале 6,6—14 на коррозионную усталость стали в условиях доступа кислорода.** Radd F. J., Crowder L. H., Wolfe L. H. Effect of pH in the range 6.6—14.0+ on the aerobic corrosion fatigue of steel. «Corrosion», 1960, **16**, № 8, 121—124. Discuss., 124 (англ.).—Исследовалась коррозионная усталость Ст. AISI 1036 (0,30—0,37% C, 1.2—1.5% Mn) после нормализации ($\sigma_в$ 70 *кг/мм²*, $\sigma_т$ 48 *кг/мм²*, δ 30%) в 3%-ном р-ре NaCl с добавками NaOH до необходимой величины pH. В интервале pH 6,6—11.1 выносливость (В) стали мала и предел В не отмечается. При более высоких значениях pH, а также в насыщ. р-ре NaOH В стали резко повышается, причем отмечается предел В. Развитие трещин объясняется действием гальванич. микроэлементов, возникающих за счет различий в доступе $O_2$ к поверхности. Критич. значение pH (α), при котором резко подавляется работа коррозионных элементов, связывается с сильным падением до нуля нерастворимости $Fe(OH)_2$, образующей при дальнейшем повышении pH защитную пленку, состав которой меняется. Даны аналитич. зависимости α, а также времени до разрушения металла от конц-ии $O_2$ в р-ре. А. Гришин

**6И135. Влияние температуры на скорость окисления алюминия в воде и водных растворах нейтральных солей. 1. Коррозия алюминия в растворах хлорида калия в статических условиях.** Вайваде А., Лепинь Л. LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1960, № 5, 89—96 (рез. лат.).—Установлено, что при 28—30° скорость коррозии (СК) Al в дистил. воде и 0,001—0,1 н. р-рах KCl резко возрастает, достигая максим. величины, во много раз превышающей СК при 20°. При дальнейшем повышении т-ры от 40 до 70° СК изменяется мало, а > 80° снова резко падает. Рассмотрено также изменение СК в 1 н. при 40—50° и в 2,0—4.0 н. р-рах KCl при 20—40° и 40—70°. Предполагается, что изменение характера коррозии в зависимости от т-ры и конц-ии р-ров связано с изменением состава и свойств образующихся нерастворимых продуктов коррозии. Библ. 20 назв. Из резюме авторов

**6И136. Влияние надрезов и местной коррозии на коррозионноусталостную прочность при переменном кручении.** Endo Kichiro, Miyao Yoshiharu. «Хиросима дайгаку когакубу кэнкю хококу, Bull. Fac. Engng, Hiroshima Univ.», 1959, **8**, № 1, 15—20 (японск.; рез. англ.)

**6И137. Испытания образцов на усталость при кручении в условиях коррозии.** Oe Takuji, Ueta Yasuo. «Дзосэн кёкай ромбунсю, J. Soc. Naval Archit.

Japan», 1959, № 105, 293—300. Discuss., 336—337 (японск.; рез. англ.)

**6И138. Кондиционирование питьевой воды агрессивной по отношению к стали и чугуну.** Sandrinelli R. Conditionnement des eaux potables agressives contre la corrosion de l'acier et de la fonte, «Bull. trimestr. CEBEDEAU», 1960, № 48, 75—82 (франц.).—Общие сведения о влиянии $CO_2$, $O_2$ и минер. солей на коррозию в частности коррозию труб. Описание установок для понижения агрессивности воды путем фильтрования через известняк. Описание случая полного разрушения трубопровода из незащищенных внутри смолой асбоцементных труб под воздействием воды с высоким содержанием $CO_2$ и песка. Ю. Аронсон

**6И139. Влияние различных сред на коррозию аустенитных сталей в напряженном состоянии при сверхкритических параметрах.** Каган Д. Я., Михайлова Т. М. В сб. «Межкристаллитн. коррозия и коррозия металлов в напряж. состоянии». М., Машгиз, 1960, 198—209.—Отмечается, что при испытаниях в чистом конденсате и паре при т-рах 380 и 550° в течение 4500 и 4830 час. ни в одной из исследованных марок сталей промышленных плавок, деформированных на 15 и 30%, не обнаружено образования трещин. Р-р NaOH при указанных т-рах является агрессивным почти для всех марок испытанных сталей (ЭИ257, ЭИ257Т, ЭИ405, ЭИ694, ЭИ695) независимо от наличия стабилизирующих присадок. $Na_2SO_4$ замедляет коррозионное растрескивание аустенитных сталей в щел. р-рах. Установлено, что трещины *транс-* и межкристаллитные появлялись со стороны растягивающего волокна. Из резюме авторов

**6И140. Проникновение электролита в трещины, образующиеся вследствие коррозионного растрескивания металла под напряжением.** West J. M. Flow of electrolyte within a propagating stress-corrosion crack. «Nature (Engl.)», 1960, 185, 4706, 92—93 (англ.).—На поверхности Ст. 18-8 образуются трещины вследствие коррозии под напряжением в горячих р-рах $MgCl_2$ и KCl. Появление подобных трещин изучалось на спец. моделях из Ст. 18-8 с ровной и изогнутой поверхностью. Показана электрохим. природа возникновения трещин, распространяющихся вследствие проникновения в них горячего р-ра хлоридов. Электродный потенциал в трещинах обычно более отрицателен по сравнению с потенциалом поверхности без трещин. Ю. Сорокин

**6И141. Влияние режима старения на коррозионную стойкость сплавов.** Константинова Е. В. «Металловедение и терм. обработка металлов», 1960, № 1, 17—19.—Коррозионное растрескивание сплавов системы Al — Zn — Mg исследовалось на листах, подвергнутых старению при различных режимах 50—450° и выдержке 8—48 час. Коррозия под напряжением изучалась в 3%-ном р-ре NaCl на образцах в форме петли при переменном намокании и высыхании, определялось электросопротивление листов, а также склонность их к межкристаллитной коррозии. Установлена связь между склонностью к коррозионному растрескиванию и распадом твердого р-ра, колич. оценкой которого является падение уд. электросопротивления. Кривые зависимости электросопротивления от т-ры старения имеют минимум при 200—250°, когда коррозионная стойкость листов является наиболее высокой. Приводится объяснение наблюдаемых явлений. Е. К.

**6И142. Склонность к коррозии чистых и загрязненных металлических изделий.** Bukowiecki A. Über die Korrosionsanfälligkeit sauberer und verunreinigter Metallgegenstände. «Schweiz. Maschinenmarkt», 1960, 60, № 1, 5/I—5/V (нем.).—Рассматривается влияние на скорость коррозии (СК) металлич. изделий отложений на их поверхности различных в-в. Приводятся примеры увеличения СК стали при загрязнении поверхности (ЗП) NaCl, потом рук, $ZnCl_2$. Указывается, что увеличение СК наблюдается также и при загрязнениях $CaCl_2$, удобрениями и другими гигроскопич. солями при условии определенной влажности воздуха. Так при ЗП стали NaCl коррозия наблюдается при относительной влажности $\geqslant 70\%$, при ЗП стали $CaCl_2$ и $ZnCl_2$ — при относительной влажности 40—50%. К гигроскопичным солям, замедляющим СК, относятся хроматы, нитриты, фосфаты и другие соли, способствующие пассивации поверхности стали. При ЗП стали минер. маслами, напр. вазелином и мылосодержащими машинными маслами, СК замедляется. СК стали, Cu, Zn и Pb возрастает при ЗП некоторыми животными и растительными жирами и маслами, разлагающимися под действием света и воздуха с образованием органич. к-т. К таким маслам и жирам относятся говяжий жир, костный жир и др. М. Кристаль

**6И143. Причины, действие, определение и предотвращение точечной коррозии.** Robinson F. P. A. Pitting corrosion: cause, effect, detection and prevention. «Corros. Technol.», 1960, 7, № 8, 237—239, 266 (англ.; рез. нем., франц.).—Язвы (Я) при точечной коррозии (ТК) зарождаются у включений на поверхности металла, однако отмечается, что это предположение не всегда верно, так как при этом играет также роль природа включений. Можно предположить, что пленка (П), образующаяся на неметаллич. включениях на поверхности нержавеющих сталей, не обладает свойствами П, образованной на чистой металлич. поверхности. Полагают также, что остаточные напряжения, сосредоточенные на искаженной поверхности металла способствуют образованию Я, так как на этих местах растягивается и растрескивается малоэластичная защитная поверхностная П, кроме того, на границах зерен также могут возникать Я. ТК может также возникать в результате щелевой коррозии вследствие дифференциальной аэрации. Основная причина разрушающего действия ТК, часто приводящей к сквозной перфорации изделий, заключается в том, что ТК имеет электрохим. природу: небольшая площадь Я является анодом, а катодом служит окружающая, покрытая П площадь металла. Предполагают также, что разрушение происходит благодаря адсорбции Cl-иона на поверхности раздела металл — жидкость, который и вытесняет $O_2$ в дипольный слой. Замечено, что при малых конц-иях Cl-ионов, $O_2$ или другие окислители, присутствующие в р-ре, могут замедлить дальнейшее образование Я, восстанавливая поврежденные места П, из которых ионы металлов уже начали переходить в р-р (напр., стали, легированные Mo). Скорость роста Я на нержавеющей стали возрастает также с увеличением т-ры, проходя через максимум при 65—90° Дно Я является при этом концентратором напряжений. Для уменьшения ТК предлагается избегать наличие щелей и зазоров при конструировании; избегать присутствия иона $Cl^-$, в случае невозможности этого, для его нейтр-ции вводить окисляющие замедлители коррозии, применять защитные покрытия, электрохим. защиту и др. А. Москвичева

**6И144. Межкристаллитная коррозия аустенитных сталей повышенной прочности в морской воде.** Талов Н. П. В сб. «Межкристаллитн. коррозия и коррозия металлов в напряж. состоянии». М., Машгиз, 1960, 92—109.—Изучение коррозионного поведения аустенитных Ст. 45Х3Н5Г9, 1Х14Н3Г9 + N, 1Х14Н3Г9Д2 + N, 1Х14Н3Г9Б + N, 1Х14Н3Г9БД2 + N, 1Х14Н3Г9Б + N, 1Х14Н5Г9Б3 + N, 1Х14Н3Г9Б + N в морской воде в зависимости от хим. состава и термич. обработки показало, что причина возникновения склонности стали к межкристаллитной коррозии обусловливается выделением карбидов по границам зерен вне зависимости от их состава. Н. Попова

**6И145. Межкристаллитное коррозионное растрескивание сплавов железа.** Rädeker W. Die interkristalline Spannungsrißkorrosion bei den Eisenlegierungen.

«Korrosion. 9. Weinheim, Bergstr., Verl. Chemie», 1958, 77—78 (нем.).—Отмечается, что обычные испытания образцов в форме скоб с постоянной деформацией имеют недостатки, заключающиеся в том, что напряжения растяжения неравномерны по длине и сечению образцов. Кроме того, холодная деформация меняет механич. свойства образцов. Нормальное длительное испытание на растяжение при постоянной нагрузке оказалось пригодным для изучения коррозионных процессов. Характеристикой служит время до разрушения (ВР) образца сечения 10 × 10 *мм²* под определенной нагрузкой. Значительное влияние на устойчивость сталей оказывает термич. обработка и холодная деформация. При испытании образцов вдоль и поперек волокна результаты для них получаются разными в зависимости от того, принято ли за масштаб начальное напряжение растяжения или его отношение к пределу прочности или текучести при т-ре кипящего щелока. Для чистого Fe ВР в кипящем щелоке $Ca-NH_4NO_3$ незначительно. При легировании Al наибольшая стойкость достигается при определенном состоянии выделений нитридов, что зависит от термообработки. Для других добавок действует правило, что чем выше прочность Fe-сплавов, вызванная образованием твердого р-ра, тем выше ВР в $Ca-NH_4NO_3$-щелоке.

А. Козьминский

**6И146.** Новое водяное **уплотнение цилиндров дизелей прекращает кавитационно-эрозионные повреждения картера коленчатого вала.** Neild A. Bayne, Jr. New diesel cylinder water seal stops crankcase cavitation-erosion. «SAE Journal», 1960, **68**, № 7, 64—65 (англ.).—Промышленные испытания показали, что новое водяное уплотнение цилиндров в форме широкой ленты, изготовленной из нитрильной резины «Paracril BLT» предотвращает кавитационно-эрозионные повреждения Al-картеров на судовых дизелях.

А. Мамет

**6И147. Правильное проектирование уменьшает повреждения резервуаров.** Aldrich C. K. Design tips reduce tank failures, «Chem. Engng», 1960, **67**, № 16, 154, 156, 158 (англ.).—В статье рассматривается опасность щелевой коррозии и способы ее предотвращения. Устранению щелевой коррозии способствует применение сварки. Приводится ряд примеров правильной и неправильной конструкции отдельных узлов резервуара: ввода труб, спускных отверстий и т. д. Там, где это возможно, рекомендуется применять внутреннюю, а не наружную сварку. При необходимости применения уплотненных сальников, щели необходимо герметизировать стойким материалом. При применении внутренних обкладок необходимо соблюдение ряда условий: устранение острых углов, щелей, спец. конструкция фланцев и др. При осуществлении обкладки должны применяться меры против возникновения водородных пузырей.

В. Притула

**6И148. Конструирование с учетом коррозии.** Nelson William M. Corrosion — a major design problem. «Electr. Manufact.», 1960, **66**, № 3, 132 (англ.)

**6И149. Продление срока службы резервуаров.** Aldrich C. K. How to extend storage-tank life. «Chem. Engng», 1960, **67**, № 15, 148, 150, 152 (англ.).—Приведены практич. советы по предотвращению коррозии крупных резервуаров, расположенных под открытым небом, путем правильного конструирования и эксплуатации их.

Ю. Аронсон

**6И150. Перекачивание корродирующих растворов мочевины по алюминиевому трубопроводу, соединенному с паропроводом.** Weyermuller Gordon, Smiley William. Steam-traced aluminum piping handles corrosive urea solutions. «Chem. Process. (USA)», 1960, **23**, № 6, 97 (англ.).—Для транспортирования 150—300 *т* в сутки р-ров мочевины на одном из з-дов США применяют двойной трубопровод; по одной нитке проходит р-р, а по другой пар для нужд з-да. Пар поддерживает т-ру р-ра на необходимом уровне, что дает существенную экономию энергии на его нагревание.

В. Герцовский

**6И151. Коррозия в ядерных реакторах.** Grall L. La corrosion dans les réacteurs nucléaires. «Energie nucl.», 1960, **2**, № 3, 181—187 (франц.).—Краткий обзор докладов на конференции объединения Евратом, состоявшейся 14—16 октября 1959 г. по вопросам коррозии ядерных реакторов, поведения сплавов Zr и Al и влияния ядерного горючего.

Ю. Аронсон

**6И152. Атмосферная коррозия алюминиевых сплавов.** Clark W. D. Further data on atmospheric corrosion of aluminium alloys in a large chemical factory and their protection by painting. «J. Inst. Metals», 1960, **88**, № 9, 406 (англ.).—Проведены длительные (4—8 лет) коррозионные испытания сплавов Al в атмосферных условиях и установлено, что окраска увеличивает срок службы металла, интервал между повторными окрашиваниями достигает 10 лет.

Н. Михайлов

**6И153. Коррозионное испытание литых алюминиевых сплавов в условиях сухой и влажной агрессивной среды.** Morinaga Takuichi, Zaima Shigeo, Chan Hing Hong. «Кэйкиндзоку, Light Metals», 1959, **9**, № 5, 45—51 (японск.; рез. англ.).—Антикоррозионные свойства Al-сплава No.4C сравнивались со свойствами сплава No.7B. Сплав No.4C превосходно сопротивляется возникающим напряжениям и ударным нагрузкам в атмосферных условиях, хорошо льется и сваривается. Сплав No.7B среди Al-сплавов обладает наилучшими антикоррозионными и механич. свойствами. Изучалась возможность замены сплава No.7 с No.4C, технология изготовления которого не так сложна. Метод испытания заключался в том, что сплавы периодически подвергались воздействию сухой и влажной агрессивной среды. Опыты проводились с использованием р-ра 3%-ного NaCl + 0,15% $H_2O_2$.

Из резюме авторов

**6И154. Испытание конденсаторов из медно-никелевого сплава 70-30 в морской воде.** Todhunter H. A. Sea water exposure of 70-30 cupro nickel surface condensers. «Corrosion», 1960, **16**, № 5, 96—98 (англ.).—Изучалось поведение конденсаторов с поверхностью теплообмена ~8800 *м²*, изготовленных из различных материалов, в морской воде. Наилучшие результаты дал сплав, содержащий (в %): Cu 70, Ni ~30 и Fe 0,4—0,8. Коэф. теплопередачи этого сплава не изменялся длительное время. В результате длительной эксплуатации стальных конденсаторов, защищенных пластинами сплава Cu-Ni толщиной 6—7 *мм*, установлено, что себестоимость их на 22% ниже себестоимости стальных конденсаторов без защиты.

Н. Михайлов

**6И155. Сравнение коррозионного поведения анода из электролитического марганца с цинковым анодом в речной и морской воде.** Tajima Sakae, Majima Jiro, Takemi Mori. «Босёку гидзюцу, Corros. Engng», 1959, **8**, № 10, 415—418 (японск.; рез. англ.).—Защитные свойства анода из электролитич. Mn (99,95%) сравнивались со свойствами Zn-анода (99,9964%) в речной воде (pH 6,6) и в искусств. морской воде. Образцы испытывались в контакте с катодами из пластин среднеуглеродистой стали. Скорость коррозии Mn составляла 1,39 *мг/дм²* в сутки в речной воде. Потенциал Mn был от —1,2 до —0,75 *в* в речной и морской воде. Показано, что Mn-анод может защитить в ~30 раз большую поверхность стальных пластинок, чем Zn-анод. Потенциал стали непрерывно сдвигается в отрицательную область. Потенциал стали и плотность тока составляли после 600 час. испытания —0,8 *в* и 0,04 *мА/см²* в речной воде и —1,15 *в* и 0,8 *мА/см²* в морской воде в паре с Mn-анодом. В паре с Zn-анодом соответствующие значения для стальных образцов составляли —0,76 *в* и 0,01 *мА/см²* в речной воде и —1,10 *в* и 0,06 *мА/см²* в морской воде. Установлено, что Mn-анод лучше защищает среднеуглеродистую

стую сталь, чем Zn-анод, особенно в речной воде. В морской воде Mn быстро корродирует со скоростью 3800—4500 *мг/дм²* в сутки, что в 15 раз превышает скорость коррозии Zn. Из резюме авторов

6И156. **Коррозия деталей установки для очистки соли, вызванная изменением условий работы выпарных аппаратов.** Turnbull John M. Salt refinery corrosion caused by varying evaporator conditions. «Corrosion», 1960, 16, № 7, 11—12, 14, 16 (англ.).—Исследована скорость коррозии (СК) образцов из различных металлов применительно к коррозии трубок теплообменников выпарных аппаратов, предназначенных для выпаривания р-ров NaCl, содержащих также $CaCl_2$, $MgCl_2$ и р-ров NaCl, содержащих $Na_2CO_3$ и NaOH; pH р-ров в пределах 7,5—12. Испытаны следующие образцы: монель-металл (в %): 63—67 Ni, 30—32 Cu, 0,1—4 Si, 1,4—2,0 Fe, 0,1—0,15 С и 0,75—1 Mn; сплавы Cu—Ni (10 Ni и 90 Cu с небольшими примесями Fe и Mn); чистая Cu; бронза (89,75 Cu, 10 Sn и 0,25 P); стали карпентер-20, № 316, Worthite (10—24 Ni, 1,75—3 Cu, 16—20 Cr, 1—3,5 Si, 2—3 Mo, 0,07—0,1 C, 0,6—2 Mn; остальное — Fe); инконель; Ni Resist-2: Al — бронза (5 Ni, 82 Cu, 2,5 Fe и 9,5 Al); хастеллой-С; инколой (30—34 Ni, 0,3 Cu, 19—22 Cr, 1 Si, 0,1 C, 1,5 Mn; остальное — Fe), а также Ti-сплав и карпентер-7. Результаты исследований показали, что почти во всех случаях СК образцов в щел. р-ре резко превышала СК в нейтр. р-ре, причем наиболее быстро корродировали Cu и ее сплавы. СК монель-металла в нейтр. р-рах значительно выше, чем в щелочных, причем в обоих случаях имеет место коррозионное растрескивание поверхности. Cu-сплавы не показывают наличия коррозионного растрескивания; СК для них несколько снижается при увеличении кол-ва Fe в сплаве. СК этих сплавов не зависит от т-ры в обычных р-рах и резко возрастает в щелочных. Сплав 70 Cu и 30 Ni по своему поведению в щел. р-рах аналогичен поведению монель-металла. Чистая Cu, бронза и сплав Cu-Al подвергаются сильной эрозии, причем бронза в нейтр. р-ре несколько более устойчива, чем чистая Cu; коррозионные растрескивания не наблюдаются. Ст. 316 подвергалась значительной коррозии и становилась весьма хрупкой, однако она почти не подвергалась эрозии. Ст. карпентер-20 подвергалась коррозии только в первом корпусе при выпаривании щел. р-ра. В обычных р-рах СК была значительной и поверхность металла становилась неровной. Инколой сильно корродирует (впадины на поверхности до 2 *мм* глубины) в щел. р-ре. Ni Resist-2 подвергается сильному разрушению в щел. р-ре и слабо корродирует в нейтр. р-ре. Хастеллой-С не подвергается коррозии в щел. р-ре и сплав на основе Ti показывает слабое растрескивание поверхности в обычном р-ре. В. Герцовский

6И157. **Изучение коррозии латуни: коррозия в водных растворах некоторых кислот и солей.** Trivedi A. M., Desai M. N. Studies in corrosion of brass: corrosion in aqueous solutions of some acids and salts. «Indian J. Appl. Chem.», 1960, **23**, № 1, 9—17 (англ.).—Изучена скорость коррозии латуни (2 типа α-сплава: 60,7/39,3 и 67,8/32,2) в статич. условиях при 30°, в р-рах виннокаменной, лимонной, малеиновой, уксусной, фосфорной и соляной к-т, цитрата и тартрата калия, при разных конц-иях и различной продолжительности опыта. Опыты показали, что виннокаменная к-та наименее агрессивна, по сравнению с остальными к-тами. Уксусная к-та обладает наибольшей агрессивностью, хотя она является наиболее слабой из всех испытывавшихся к-т. В порядке убывания агрессивности к-ты располагаются в ряд: HCl > $H_3PO_4$ > $CH_3COOH$ > лимонная > малеиновая > виннокаменная. В отношении интенсификации обесцинкования латуни к-ты располагаются в следующем порядке: HCl > $H_3PO_4$ > виннокаменная > уксусная > малеиновая или лимонная. В 0,01 н. р-ре $H_3PO_4$ образуется защитная пленка. Пленки, образующиеся во всех 4 испытывавшихся органич. к-тах, не обладают защитными свойствами, вероятно, вследствие их пористости. В р-рах цитрата и тартрата калия образование комплексов более вероятно, чем в р-рах соответствующих к-т. Обесцинкование латуни Cl-ионами усиливается в присутствии ацетат-ионов. А. Мамет

6И158. **Коррозионная стойкость некоторых металлов в растворах сульфидов и полисульфидов аммония.** Bretsznajder Stanisław, Pasiuk Wanda. Badania odporności niektórych metali na działanie siarczku i wielosiarczku amonu. «Przem. chem.», 1960, **39**, № 7, 433—436 (польск.; рез. русск., англ.).—Изучено поведение углеродистой Ст. St4S, нержавеющих Ст. H13 и 1H18N9, Al 99,5%-ного и сплава AlCu3Mg1 в р-рах: 1) $(NH_4)_2S$ (3,6 *моль/л* $H_2S$ + 7,35 *моль/л* $NH_3$); 2) $(NH_4)_nS_m$ (2,15 *моль/л* $H_2S$ + 5,14 *моль/л* $NH_3$ + + 135 *г/л* S), а также в условиях воздействия их паров. Установлено, что Ст. 1H18N9 обладает высокой стойкостью и пригодна для изготовления различных несварных аппаратов. Ст. H13 и чистый Al совершенно стойки в обычных условиях и при 100°. Сплав AlCu3Mg1 недостаточно стоек и пригоден для изготовления несложных установок. Ст. St4S рекомендуется для изготовления резервуаров, баков и т. п., так как при 100° она обладает пониженной стойкостью. Н. М.

6И159. **Коррозия стали в сероводороде.** Herzog E. État actuel de nos connaissances sur la corrosion des aciers par l'hydrogène sulfuré. 3 Colloque métallurg. corrosion (sèche et aqueuse). Saclay, 1959. Gif-sur-Yvette (S.-et-O.), Amsterdam, 1960, 217—237. Discuss., 237—239 (франц.; рез. англ.).—Рассматривается влияние различных факторов (pH, природа электролита, т-ра, напряженное состояние металла и др.) на коррозию углеродистой стали в $H_2S$-среде. Показано, что разность потенциалов вследствие возникновения микропар в 1%-ном р-ре NaCl достигает 0,32 *в*. Величины весовых потерь при коррозии Fe в 1%-ном р-ре NaCl хорошо согласуются с рассчитанными величинами токов, возникающих при работе микроэлементов Fe — FeS. Установлено, что $H_2S$ ускоряет диффузию ионов $H^+$ в решетку стали и увеличивает градиент их конц-ии в поверхностных слоях металла, приводя к увеличению внутренних напряжений. $H_2S$ также благоприятствует разрушению границ кристаллитов. Возникновение трещины и последующее растрескивание образцов стали при коррозии под напряжением в насыщенном $H_2S$ 1%-ном р-ре NaCl обусловлено суммарным воздействием, возникающих при диффузии в решетку металла $H^+$ внутренних напряжений и приложенных внешних. Анодное растворение стали в 4%-ном р-ре $Na_2S$ носит межкристаллитный характер. При приложенных внешних напряжениях эта среда вызывает растрескивание стали, т. е. растрескивание зависит не только от наводороживания, но и от проникновения ионов $S^{2-}$ в металл. П. Стрекалов

6И160. **Новый никелевый сплав стойкий против коррозии в горячей $H_2SO_4$.** Johnson T. E. Eine neue Nickellegierung unterbindet den Angriff heißer Schwefelsäuren. «Werkstoffe und Korrosion», 1960, **11**, № 9, 551, XXXIV (нем.; рез. англ., франц.).—Приведен состав нового Ni-сплава, состава (в %): 55 Ni, 28 Cr, 8,5 Mo, 5,5 Cu, 1,25 Mn, 1,0 Fe и 0,05 C, обладающего высокой коррозионной стойкостью в широкой области конц-ий $H_2SO_4$. Сплав применяется для изготовления литых деталей для насосов, фитингов, труб и вентилей для сернокислотных установок, установок для получения алкидных смол и сульфонатов; сплав обладает высокой стойкостью против коррозии и в $HNO_3$ и других окислительных средах. Г. Дегтярева

6И161. **Коррозия котлов для варки сульфитной целлюлозы.** Stockman Lennart. Sulfatkokarkorrosionens beroende av vitlutens polysulfidhalt. «Svensk papperstidn.», 1960, **63**, № 13, 425—430 (шведск.; рез.

англ., нем.).—Исследована зависимость между содержанием полисульфидов в белом щелоке и скоростью коррозии (СК) углеродистой стали. Установлено, что белый щелок, содержащий полисульфиды при нормальном содержании NaOH и $Na_2S$, оказывает агрессивное действие на углеродистую сталь, которое может быть снижено путем добавки сульфида. В белом щелоке, содержащем $\sim$50 *г/л* NaOH и 18 *г/л* $Na_2S$, СК незначительна вследствие пассивации образцов даже при содержании полисульфидной серы до 2 *г/л*. СК стали снижается с повышением содержания в ней Si. СК чистой поверхности углеродистой стали возрастает при добавке S в кол-ве $\sim$8 *кг S* на 1 *т* варочной массы. Н. Михайлов

**6И162. Коррозия ряда сортов сталей, применяемых для труб испарителей, под действием черного щелока и его паров.** Stockman L., Tansen A. Korrosion av svartlutånga och svartlut på olika stålsorter vanliga i indunstartuber. «Svensk papperstidn.», 1959, **62**, № 24, 907—914 (шведск.; рез. англ., нем.).—Описывается коррозионное поведение неуспокоенной и успокоенной углеродистой стали и легированных сталей с 5% Ni и с 1% Cr марки 18-8. В качестве корродирующих сред испытан пар от щелоков, пар с добавкой 1% $O_2$, окисленный и неокисленный щелок разной сульфидности. Были выполнены ориентировочные опыты с пленкообразующим амином как замедлителем коррозии (К). Работа позволила сделать следующие заключения: при неокисленном неупаренном щелоке сильно проявляется К в паровой фазе; К в паровой фазе ослабляется с окислением щелока: интенсивность К в паровой фазе сначала замедляется, а затем вновь усиливается; наличие $O_2$ в паровой фазе усиливает К; с увеличением кол-ва сульфидов К усиливается как в жидкой, так и в паровой фазе; существенной разницы между К и неуспокоенной и успокоенной углеродистой стали не замечено: сталь с 5% Ni в паровой фазе на 40% меньше корродирует, чем углеродистая сталь, а преимущества первой в жидкой фазе начинают замечаться только при высоких содержаниях $Na_2S$; стали с 13% Cr и сталь марки 18-8 характеризуются стойкостью во всех испытанных условиях; пленкообразующий амин эффективно действует как замедлитель К в паровой фазе. М. Нагорский

**6И163. Стали, сопротивляющиеся коррозии в бумажной промышленности.** McWilliam J. A. Corrosion-resisting steels for papermaking plant. «Paper Technol.», 1960, **1**, № 4, 391—396 (англ.).—Описываются хим. и механич. свойства коррозионностойких Cr-сталей мартенситовой и ферритной структур, которые в качестве конструкционного материала в произ-ве бумаги и картона применяются уже свыше 30 лет. В настоящее время для сульфитных варочных котлов рекомендуется также аустенитная сталь 18-8 3Mo и для установок, требующих сварки, напр. для теплообменников и др.— Ст. 18-8 Ti. Для изготовления полых кованых цилиндров широкое применение получила нержавеющая сталь, содержащая 13% Cr. Наиболее высокой прочностью на разрыв, жаростойкостью и сопротивляемостью к коррозии отличается сталь марки F.V. 520 (S), хим. состав, физ. и механич. свойства которой подробно приводятся. М. Голомбик

**6И164. Оборудование из кислотоупорной стали для непрерывной варки целлюлозы.** Schoefer E. A. Stainless steel castings. «Pulp and Paper», 1960, **34**, № 5, 67—71 (англ.).—Описан технологич. процесс варки целлюлозы из щепы хвойных и лиственных пород деревьев, а также дана конструкция непрерывно действующей установки с указанием материала, из которого изготовлены основные детали установки. Н. Михайлов

**6И165. Исследования коррозии, вызываемой водами теплых целебных источников.** Chiostri Enrico. Essais de corrosion par les eaux thermales. «Corros. et anticorros.», 1960, **8**, № 1, 15—36 (франц.).—Исследована скорость коррозии ряда материалов при воздействии теплых минер. вод Монтекатини, применяемых для бальнеотерапии и для питья. Проведены наблюдения над поведением материалов в эксплуатационных и лабор. условиях. Основными составляющими воды являются ионы: $Na^+$ 5,6 *г/л*; $Cl^-$ 8,9 *г/л*; $SO_4^{2-}$ 1,5 *г/л*, $HCO_3^-$ 0,89 *г/л*. Общее содержание солей $\sim$18 *г/л*. Учитывалась токсичность материалов, их коррозионная стойкость, механич. свойства и стоимость. Для водопроводных труб рекомендуется в первую очередь асбоцемент, а для фитингов непитьевых вод — Pb; для арматуры и сложного оборудования — нержавеющая сталь и бронза. Хорошие результаты дает винипласт. Для сточных вод и канализации издавна применяются керамич. трубы. Начато испытание винипласта с бетонной внешней армировкой. Ю. Аронсон

**6И166. Никелевые сплавы для жидкостей при —195,5°.** Johnson R. J. Nickel steel alloys for liquids at —320 F., 9% excels. «Chem. Engng», 1960, **67**, № 15, 115—118 (англ.).—Из Fe-Ni-сплавов с содержанием Ni до 9% рекомендуется изготовлять оборудование для получения жидкого кислорода, танкеров для хранения и перевозки сжиженных газов (метан и т. п.) и другого оборудования, работающего при т-рах до —195,5° Эти сплавы имеют хорошие механич. свойства при низких т-рах. Отмечается, что с понижением т-ры резко увеличивается их усталостная прочность. Ni-сплавы хорошо свариваются Cr-Ni-электродами (20—25). Шов имеет достаточную прочность, хотя несколько меньшую, чем основной металл. Сплавы с 9% Ni коррозионностойки в жидком кислороде и азоте; они не образуют продуктов коррозии, которые влияли бы на работу вентилей и расходомеров. Стали с 2,25 и 3,50% Ni используются в конструкциях для службы при пониженных т-рах. И. Маршаков

**6И167. Применение алюминия в нефтеперерабатывающей промышленности.** Sherwood Peter W. Performance of aluminium in refineries. «Corros. Technol.», 1959, **6**, № 12, 375—378 (англ.; рез. нем., франц.).—Рассмотрены области применения Al в нефтеперерабатывающей пром-сти: танки для нефтепродуктов, трубопроводы, теплообменники и т. д. Библ. 7 назв. Н. П.

**6И168. Наружная коррозия экранных труб [В порядке обсуждения]. По поводу статьи М. В. Мейкляра «Наружная коррозия экранных труб».** Мейкляр, Клячко Б. И. «Энергетик», 1960, № 7, 1—2; 3—5

**6И169. Коррозия газгольдеров.** Berkeley R. G. C. Deterioration of gasholders: cause and electrochemical remedies. «Corros. Technol.», 1960, **7**, № 4, 111—113 (англ.).—Указывается, что значительная коррозия газгольдеров наблюдается при повышенной влажности воздуха, наличии в нем загрязнений (сернистые соединения) и бактерий. С целью защиты от коррозии, рекомендуется наносить на поверхность металла различные покрытия и применять катодную защиту при плотности тока 0,02 *А/дм²* и напряжении 20 *в*. Н. Михайлов

**6И170. О коррозии тушильных вагонов.** Данкова Н. М., Гавага В. С. «Кокс и химия», 1960, № 9, 29—30.—Отмечено, что основной причиной коррозии (К) тушильных вагонов является качество воды, поступающей на тушение кокса. Анализы воды, стекающей из тушильного вагона, показали, что с парами отдуваются главным образом $NH_3$, $H_2S$ и фенолы. Одновременно сильно возрастает конц-ия $CO_2$, агрессивно действующей на железо. На Ждановском коксохим. з-де проведены исследования по подбору покрытий и выбору низколегированных сталей стойких в водах, идущих на тушение кокса. Оказалось, что интенсивность К Cr-сталей в условиях работы тушильного вагона в 3 раза меньше, чем скорость К Ст.3. М. Цоглин

**6И171. Влияние породы дерева на коррозионную стойкость в морской воде винтов из легких сплавов, используемых для соединения деревянных панелей.** Panseri C., Luft G. Influenza della natura del legno

sulla corrosione in acqua di mare delle viti di lega leggera. «Alluminio», 1960, 29, № 1, 5—20 (итал.; рез. франц., англ., нем., исп., русск.).—Приведены результаты изучения скорости коррозии винтов из легких сплавов, латуни и стали без покрытий и со спец. покрытиями после пребывания в морской воде в течение 14 месяцев. Н. П.

**6И172. Современные материалы в химической промышленности и аппаратостроении.** Kieffer R., Sedlatschek K. Moderne Werkstoffe in der chemischen Industrie und im Apparatebau. «Österr. Chem.-Ztg.», 1960, 61, № 8, 217—227 (нем.).—Рассматриваются области применения, физ., механич. свойства, способы произ-ва Hf, V, Cr, Ta, Ti, Zr, Nb, Mo, W и их сплавов и их коррозионное поведение в $H_2SO_4$, HCl (к-та), $HNO_3$, $HNO_3$ + HCl, $CH_3COOH$, KOH, $FeCl_3$, HF, $H_2$. А. Козьминский

**6И173. Влияние химического воздействия на коррозионностойкие сварные и несварные стали.** Zitter Herbert. Baurteilung des chemischen Angriffes bei korrosionsbeständigen Stählen in ungeschweißtem und geschweißtem Zustand. «Berg.- und Hüttenmänn. Monatsh.», 1959, 104, № 10-11, 227—228 (нем.)

**6И174. Применение специальных сталей в химической промышленности.** Berger René. Les aciers spéciaux dans l'industrie chimique. «Rev. univers. mines», 1960, 16, № 2, 55—76 (франц.).—Приведены результаты коррозионных испытаний сплавов Fe-Cr-C, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mo, Fe-Cr-Ni-Mo-Cu с различным содержанием легирующих элементов в $H_2SO_4$, HCl (к-та), $HNO_3$ и др. при различных конц-иях и т-рах. Указывается, что сплав, содержащий 65% Ni и 25—30% Mo, обладает отсутствием склонности к точечной коррозии во влажном $Cl_2$, хлоритах, гипохлоритах и р-рах окислительных солей, как напр. $FeCl_3$. Н. Михайлов

**6И175. Материалы, применяемые в вакуумной технике.** Klumb H. Materialprobleme der modernen Hochvakuumtechnik. «Feinwerktechnik», 1960, 64, № 2, 61—63 (нем.).—Обоснования выбора материалов, используемых в вакуумной технике (электронные трубки), ядерной технике и др. Отмечаются большие требования, предъявляемые к чистоте и однородности материалов. В. Семенова

**6И176. Конструкционные материалы для химических установок: нержавеющие стали.** Ineson E. Materials of construction for chemical plant: stainless steels. «Chem. and Process Engng», 1960, 41, № 8, 357—359, 361—363, 365—366 (англ.).—Обзор. Библ. 13 назв. В. Герцовский

**6И177. Механические свойства и химическая стойкость высокопрочных нержавеющих и кислотоупорных сталей.** Zitter Herbert. Mechanische Eigenschaften und chemische Beständigkeit von rost- und säurebeständigen Stählen hoher Festigkeit. «Draht», 1960, 11, № 8, 438—441 (нем.).—Описаны свойства хромистых (12—18% Cr) и аустенитных Cr-Ni-сталей. А. Козьминский

**6И178. Высоколегированные нержавеющие стали и сплавы.** Bourrat J. Aciers et alliages inoxydables fortement alliés. «Corros. et anticorros.», 1960, 8, № 9, 293—302 (франц.).—Рассматриваются коррозионные свойства и области применения ряда нержавеющих сталей и сплавов на основе Ni. Введение Mo в сталь типа 18/10 улучшает ее коррозионные свойства, что позволяет применять сталь в горячих органич. к-тах, в горячей $H_3PO_4$ и в $H_2SO_4$, находящейся под давлением и при т-ре 200°. Легирование стали Ti или Nb предотвращает межкристаллитную коррозию (МК) стали. Аустенитоферритная Ст.20 Cr-8Ni с Mo и Cu обладает высокой стойкостью к МК, повышенной стойкостью в сернокислых средах, высокими механич. свойствами. Высоколегированные аустенитные стали состава (в %): 18Cr + 16Ni + 6Mo + 3Cu и 25Cr + 20Ni + 0,2Nb + $+\leqslant$ 0,03C, стойки в большом кол-ве разнообразных минер. и органич. сред. Хастеллой-B (Ni-Mo) стоек в HCl (к-та) при всех конц-иях и т-рах. Присутствие в р-ре окислителей ($Fe^{3+}$ и $Cu^{2+}$) вызывает снижение коррозионной стойкости сплава. В р-рах $H_2SO_4$ и при т-рах $>150°$ **коррозионные характеристики сплава ухудшаются.** Сплав стоек в р-рах $H_3PO_4$ (до 86%), несклонен к коррозии под напряжением. Хастеллой-C (Ni-Cr-Mo) обладает хорошей стойкостью в слабых р-рах HCl. В присутствии окислителей коррозионная стойкость его резко возрастает. Сплав стоек в р-рах хлоридов Fe и Cu. Хастеллой-C используется в произ-ве гексахлорбензола, HF и т. п. средах. **Коррозионные свойства** хастеллоя-F в HCl (к-та) аналогичны стойкости стали 20/25 Mo-Cu. Сплав обладает превосходной устойчивостью в $HNO_3$, $H_3PO_4$ и органич. к-тах, не склонен к точечной коррозии и к коррозии под напряжением в р-рах хлоридов. Хастеллой-F применяется в бумажно-целлюлозном произ-ве, в атомных реакторах и пр. Хастеллой-D (Ni-Si-Cu) обладает высокой стойкостью в $H_2SO_4$, хорошо сопротивляется механич. и термич ударам, абразивному воздействию взвешенных частиц. Сплав используется в произ-ве сульфобензола, при синтезе фенола и пр. П. Стрекалов

**6И179. Новые никелевые сплавы для химического аппаратостроения.** Katz W. Neuere Nickellegierungen im chemischen Apparatebau. «Werkstoffe und Korrosion», 1960, 11, № 6, 357—369 (нем.; рез. англ., франц.).—Приведены составы и описаны свойства сплавов: хастеллой-N, хастеллой-X, инконель, инконель-X, AT-никель и низкоуглеродистый Ni. Указывается, что присадка Mo увеличивает коррозионную стойкость Ni в неокислительных к-тах. Н. Михайлов

**6И180. Хром и жаростойкие хромовые сплавы.** Yoshida Susumu, Ohba Yukio. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 7, 1113—1116 (японск.).—Обзор различных методов получения Cr высокой чистоты и жаростойких сплавов на основе Cr. Библ. 20 назв. М. Гусев

**6И181. Коррозия марганца и урана.** Llewelyn Leach J. S. Etude de la corrosion du manganèse et de l'uranium. «Mém. scient. Rev. métallurgie», 1959, 56, № 7, 675—680 (франц.; рез. англ., нем.).—Исследована скорость выделения $H_2$ порошкообразным Mn и изменение во времени потенциала металлич. Mn в щел. р-рах. Электролитич. Mn, насыщенный $H_2$, корродирует значительно быстрее и обладает более отрицательным потенциалом. Аналогичные результаты получены и при исследовании потенциала U. Исследования показали, что образующийся при коррозии и растворяющийся в U водород образует затем гидрид урана, чем и вызывает разрушение и отслаивание защитной окисной пленки. Для металлов, в которых $H_2$ нерастворим, следует исследовать влияние его на защитную окисную пленку. Ю. Аронсон

**6И182. Титан и его сплавы для химической промышленности.** Connolly B. J. Titanium and its alloys for chemical plant. «Light Metals», 1960, 23, № 268, 235—237 (англ.).—Отмечается, что высокую коррозионную стойкость Ti проявляет в окислительных средах. Ti также не подвержен точечной коррозии и коррозионному растрескиванию в водн. р-рах хлоридов. Для повышения стойкости в восстановительных средах (HCl (к-та), $H_2SO_4$ и др.) применяется анодная пассивация Ti. В электрохим. установках и для катодной защиты стальных конструкций применяются нерасходуемые платинированные аноды из Ti, допускающие высокую $D_a$ ($>30$ *а/дм*$^2$). Толщина слоя Pt 0,13—2,5 μ. Основное применение в хим. пром-сти Ti находит в виде листа толщиной 0,9 *мм* для плакировки внутренних поверхностей стальных и чугунных баков. Соединение Ti со сталью осуществляется заклепками листов Ti между собой — аргонно-дуговой и точечной сваркой. А. Гришин

6И183. **Титан как конструкционный материал для химической аппаратуры.** Kann H. van, Pollanz A. Titan als Werkstoff für den chemischen Apparatebau. «Werkstoffe und Korrosion», 1960, **11**, № 8, 465—473, XXX—XXXI, XXX—XXXI (нем.; рез. англ., франц.).—Обзор. Библ. 5 назв. Н. П.

6И184. **Исследование сплавов ниобий — тантал.** Braun H., Sedlatschek K., Kieffer R. Untersuchungen an Niob-Tantal-Legierungen. «J. Less — Common Metals», 1959, **1**, № 6, 413—419 (англ.).—Исследованы физ.-мех. и электрохим. свойства сплавов Nb-Ta с 20, 40, 60, 80 и 100% Ta. Л. Шведов

6И185. **Коррозионная стойкость технического циркония.** Takao Zenichiro, Shimose Takaaki, Nakano Koichi. «Босёку гидзюцу, Corros. Engng», 1959, 8, № 12, 511—515 (японск.; рез. англ.).—Исследование коррозионной стойкости технич. Zr по сравнению с Ti показало, что первый обладает высокой стойкостью в HCl (к-та), $HNO_3$, таких органич. к-тах как муравьиная, щавелевая, уксусная и хлоруксусная при различных конц-иях и т-рах, а также в конц. $H_2SO_4$ и $H_3PO_4$ при повышенных т-рах. В р-рах сульфатов, нитратов и хлоридов стойкость Zr также высокая. Повышенной стойкостью по сравнению с Ti обладает Zr в крепких р-рах щелочей. Он устойчив в газообразном $SO_2$ и сернистой к-те, но корродирует во влажном хлоре и хлорной воде. Ti обладает в этих условиях высокой стойкостью. Н. Михайлов

6И186. **Применение благородных металлов в аппаратостроении.** Wittum M. Verwendung von Edelmetall im Apparatebau. «Metall», 1960, **14**, № 9, 897—901 (нем.).—Рассмотрены вопросы применения Ag и его сплавов для защиты от коррозии хим. аппаратов, свойства сплавов Ag-Ni, Ag-Si, Ag-Cd, Au-Ag, Au-Ag-Pd. А. Козьминский

6И187. **Борьба с эрозией и коррозией прядильных насосов.** Arend A. G. Curing erosion and corrosion headaches in spinning pumps. «Skinner's Silk and Rayon Rec.», 1959, **33**, № 12, 1181—1182 (англ.).—Предполагается, что одной из причин коррозии при прядении вискозы являются р-ции с тритиокарбонатами, каталитически ускоряемые следами солей тяжелых металлов. Для исследования процессов эрозии и коррозии прядильных насосов предлагается применять избирательные органич. реактивы и радиоактивные изотопы, позволяющие обнаруживать на металлич. поверхности возникновение коррозии. В. С.

6И188. **Обработка поверхности железных изделий, полученных методом порошковой металлургии.** Széki P. Oberflächenbehandlung von eisenpulvermetallurgischen Erzeugnissen. «Metalloberfläche», 1960, **14**, № 9, 266—269 (нем.).—Значительная пористость деталей из спеченного порошкового Fe (1,3—32,7%) затрудняет травление и нанесение на них гальванич. покрытий. Целесообразна обработка таких изделий при т-ре 550—600° в водяном паре для уменьшения пористости за счет образования соединений $Fe_3O_4$ и FeO. Установлено, что окисная пленка, образующаяся на поверхности металла в перегретом паре, имеет прочное сцепление с основой и обладает электропроводностью, достаточной для нанесения на нее гальванич. покрытий. Удовлетворительное гальванич. Ni-покрытие удалось получить на поверхности изделий из спеченного порошка Fe после обработки в паре без дополнительного обезжиривания, травления и без промежуточного меднения с пористостью покрытия меньшей, чем при осаждении Ni на подслой Cu. При испытании никелированных образцов в камере со 100%-ной влажностью в течение 14 дней следов коррозии обнаружено не было. А. Козьминский

6И189. **Технология травления металлов для целей техники связи.** Müller Heidrun. Die Technologie des Ätzens von Metallen für Zwecke der Nachrichtentechnik. «Nachrichtentechnik», 1959, **9**, № 12, 533—537 (нем.; рез. русск., англ., франц.).—Рассматривается технология травления металлов, применяющаяся как самостоятельный вид обработки при изготовлении приборов связи. В качестве примеров приведено изготовление печатных схем, диафрагм и др. М. Кристаль

6И190. **Удаление ржавчины и окалины из парогенераторов.** Seyb E. Die Entfernung von Rost und Zunder aus Dampferzeugern. «Brennstoff-Wärme-Kraft», 1960, 12, № 1, 9—13, I, III (нем.; рез. франц., англ.).

6И191. **Электрохимический способ устранения пригара с чугунных и стальных отливок.** Брадваров, Александър, Станев Тихомир. Електрохимичен начин за отстраняване на пригара от чугунени и стоманени отливки. «Машиностроене», 1960, **9**, № 5, 18—20 (болг.).—Показано, что электрохим. путем можно полностью очистить чугунные или стальные отливки от литейного пригара. Процесс проводят в расплаве NaOH, периодически через 2—4 мин., меняя направление тока. Для электролиза используют источник постоянного тока напряжением 8—12 *в* и силой тока 400 *а*. Когда отливка становится катодом, FeO восстанавливается до Fe, а когда она становится анодом, FeO окисляется до высших окислов, напр. $Fe_2O_3$. При этом сцепление окислов с основным металлом нарушается, они падают в расплав и растворяются в нем. При напряжении 8 *в* полная очистка достигается при $D = 5$ *а/дм*² в течение 10—12 мин. При снижении $D$ время обработки необходимо увеличить. Для очистки стальных отливок требуется большее время, чем для чугунных. Т-ру электролита не следует снижать $< 400°$. Использование электрохим. метода очистки отливок позволяет сэкономить площадь в литейных, а также уменьшить расход металлорежущего инструмента, применяемого для механич. обработки отливок. Б. Левинсон

6И192. **Подготовка молибдена перед нанесением гальванических покрытий.** Benninghoff Hanns. Über die Vorbehandlung von Molybdän. «Metall — Reinig. + Vorbehandl.», 1960, **9**, № 8, 134—136 (нем.).—Для подготовки Mo перед нанесением покрытий Cr, Ni, Fe рекомендуется погружение изделия на 1 мин. в р-р (в *г/л*): KOH 100, $K_3Fe(CN)_6$ 300 при т-ре 21—33° или KOH 100, $K_3Fe(CN)_6$ 100. Эта обработка сочетается часто с обработкой в $H_2SO_4$, $HNO_3$, HCl (к-та). Перед гальванич. хромированием рекомендуется: 1. Анодная обработка в горячем 30%-ном р-ре KOH при 14 *а/дм*² (1 мин.) с последующим погружением в HCl (к-та). 2. Травление в 50%-ном $HNO_3$ (1 мин.) или травление в $HNO_3$, а затем в смеси $CrO_3 + Na_2Cr_2O_7$. 3. Предварительная очистка Mo в 10%-ном р-ре NaOH, т-ра 20°, переменный ток напряжением 25 *в*, 20 сек. Затем обработка в р-ре $H_2SO_4$ (1 : 2), т-ра 21—33°, 10—30 *а/дм*², при 10—24 *в*. 4. Очистка и травление анодной обработкой в смеси $H_3PO_4 + H_2SO_4$ при 4,5—18,5 *а/дм*², 2—3 мин. Затем активирование в р-ре: 6—10% $CrO_3$, 15% $H_2SO_4$, 15% HCl и 70% воды. Перед покрытием Cr и Ni возможно также травление в конц. HF при 21—33°, 7 *а/дм*², 3 мин. Указываются составы ванн латунирования, хромирования, золочения и никелирования, используемых для предварительной подготовки Mo, перед нанесением гальванич. покрытий. А. Козьминский

6И193. **Методы обработки поверхности алюминия.** Lutz F. Möglichkeiten der Oberflächenveredlung von Aluminium. «Ind.-Anz.», 1960, **82**, № 73, 1238—1240 (нем.).—Кратко рассмотрены хим. и электрохим. методы облагораживания поверхности, в том числе нанесение металлич. и неметаллич. покрытий. Н. П.

6И194. **Современные достижения в области металлизации.** Curson G. A. Important recent developments in metal spraying. «Corros. Prevent. and Control», 1960, **7**, № 8, 41, 45 (англ.)

6И195. **Достижения в области металлизации.** Payne J. H. Metal spraying progress. «Corros. Prevent. and Control», 1960, **7**, № 8, 35—37, 40 (англ.)

**6И196. Автоматическая металлизационная установка.** Stanton W. E. Automatic spraying plant. «Corros. Prevent. and Control», 1960, 7, № 8, 38—40 (англ.).—Нанесение металлизационного покрытия в описанной установке (У) осуществляется с помощью нескольких распылительных головок, перемещающихся в различных плоскостях. Для автоматич. управления движением головок использован известный принцип «механизма жаккарда», применяющийся в ткацких станках, на которых определенный рисунок ткани задается спец. картонными картами с отверстиями. В автоматич. У программный комплекс перемещения распылительных головок задается контрольными металлич. пластинами, содержащими различные по величине и расположению отверстия. Рабочие перемещения головок выполняются пневмогидравлич. приводами, более надежными, чем электронная система управления, не исключающая возможность короткого замыкания при попадании металлич. частиц. Указывается, что автоматич. У наиболее рентабельна при металлизации серийных деталей, однако она с успехом может использоваться также и для выполнения индивидуальных и мелкосерийных работ. С этой целью в У предусмотрена возможность сравнительно легкого перехода на ручное управление процессом металлизации. Е. Костров

**6И197. Защита от коррозии диффузионным хромированием.** Bommer Ernst August. Korrosionsschutz durch Inkromierung. «Glasers Ann.», 1959, 83, № 12, 434—437 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Описан способ диффузионного хромирования, заключающийся в загрузке деталей в контейнеры с феррохромом и выдержке при 1000° в неокислительной атмосфере в присутствии HCl (газ). Большое влияние на коррозионное поведение и твердость хромированных деталей оказывает содержание в металле углерода, а также его соединений. Хорошую коррозионную стойкость показали хромированные детали из малоуглеродистой стали с добавкой Ti. А. Козьминский

**6И198. Защита поверхности конструкций сильноточных установок.** Kestenholz E. Oberflächenschutz für Konstruktionen Installationen und Apparate bei Starkstromanlagen. «Schweiz. Maschinenmarkt», 1960, 60, № 1, 5/VI—5/X (нем.).—Рассматриваются способы защиты металлич. конструкций от коррозии путем нанесения металлич. покрытий в вакууме, гальванич., диффузионных покрытий и покрытий лаками. А. Козьминский

**6И199. Антикоррозионная стойкость алитированной стали в воде при высокой температуре.** Morinaga Takuichi, Kato Yoshio, Takahashi Tsuneo, Omori Gorou. «Кэйкиндзоку, Light Metals», 1960, 10, № 1, 34—38 (японск.; рез. англ.).—Исследована скорость коррозии (СК) стали, покрытой различными сплавами Al в дистил. и водопроводной воде, при 245° методами измерения СК, электродных потенциалов, рентгеноструктурным анализом и др. Установлено, что СК в начальной стадии зависит от состава покрытия и протекает примерно одинаково в водопроводной и дистилл. воде. Пленка, образующаяся на поверхности покрытия состоит в основном из бемита ($\alpha$-$Al_2O_3 \cdot H_2O$), но в небольших кол-вах образуется также диаспор ($\beta$-$Al_2O_3 \cdot H_2O$). Н. Михайлов

**6И200. Новый метод цинкования железной проволоки.** Lourdin M. R. Un nouveau procédé de galvanisation de fil d'acier. «Bull. inform. Heurtey», 1960, № 20, 13—15 (франц.).—Описывается полузаводская установка горячего цинкования проволоки по методу Сендзимир. Производительность установки составляет 212 *т* в месяц. Последовательность операций следующая: размотка, очистка поверхности, предварительный подогрев до 500° и окисление поверхности, восстановление в атмосфере диссоциированного $NH_3$, охлаждение в этой же атмосфере, горячее цинкование, охлаждение, намотка. Слой сплава Fe и Zn получается значительно тоньше, чем по обычному методу, что уменьшает хрупкость проволоки. Предел прочности на разрыв 50—70 *кг/мм²*. Ю. Аронсон

**6И201. Возникновение игольчатого строения и особенности процессов диффузии при образовании Fe-Zn-легированных слоев при горячем цинковании.** Bablik Heinz, Götzl Franz, Nell Erika. Auftreten von Bartgefüge und Besonderheiten der Diffusionsvorgänge bei der Bildung der Eisen — Zink — Legierungsschichten beim Feuerverzinken. «Arch. Eisenhüttenwesen», 1960, 31, № 6, 331—336 (нем.).—В некоторых случаях на шероховатой поверхности изделий, оцинкованных из расплава Zn, образуется особая структура слоев, вызываемая диффузией Zn в Fe и называемая игольчатой. Это связано с увеличением содержания в Fe-Zn-слое $\xi$-фазы, причем слой, образуемый $\delta_1$-фазой, в этом случае получается весьма тонкий. Исследование образцов из листа толщиной в 0,1 *мм*, подвергавшихся горячему цинкованию, показало, что возникновение игольчатой структуры в связи с наличием большого кол-ва легко деформируемых $\xi$-кристаллитов сопровождается появлением сил, действующих перпендикулярно направлению диффузии, и вызывающих изгиб листа. Сравнительными испытаниями установлено, что на электролитич. Fe в большей степени, чем на стали с низким содержанием C более вероятно образование плотного Zn-покрытия. На электролитич. Fe при горячем цинковании образуется $\gamma$-фаза, толщина которой непрерывно увеличивается с возрастанием выдержки. На стали с небольшим содержанием C этот слой тоньше и не утолщается во времени. Изучение процессов диффузии в Zn-покрытии показало, что рост слоя происходит исключительно за счет диффузии Zn. Г. Дегтярева

**6И202. Свойства покрытий из карбидов титана по стали.** Wiegand H., Ruppert W. Einige Eigenschaften der Werkstoffkombination Stahl mit Titankarbidüberzug. «Metalloberfläche», 1960, 14, № 8, 229—235 (нем.).—Высокая коррозионная стойкость карбидов Ti в HCl (к-та) и $H_2SO_4$, высокая твердость ($H_V$ = 3200 *кг/мм²*) и износостойкость, высокая т-ра пл. (3137°), низкий коэф. трения (0,08—0,1) позволяют применять их в качестве покрытий по стали и чугуну, как напр., для защиты рабочих поверхностей фильер, применяемых для протяжки проволоки. Н. Михайлов

**6И203. Некоторые физические свойства плат, облицованных медной фольгой.** Sparkes J. J. Some physical properties of copper clad laminates. «A. T. E. Journal», 1959, 15, № 3, 263—269 (англ.).—Рассматривалось влияние различных факторов на поверхностное сопротивление плат (П) при коррозионных испытаниях (ускоренных и долгосрочных). Отмечается, что режимы обработки (время травления, обеднение травящего р-ра, степень его кислотности, время промывки и чистота промывных вод) не оказывали значительного влияния на поведение П, при условии, если время промывки было $\geqslant$ 10 мин. Покрытие Cu-проводников Au или Ag улучшало коррозионную стойкость, материал и качество П. При применении защитных слоев наилучшие результаты получены для эпоксидных и алкидных смол, так как они не гидролизуются и не отслаиваются от основы при ускоренных коррозионных испытаниях. Н. Алпатова

**6И204. Фосфатирование металлов.** Janić Tomislav. Naprecí u postupku fosfatisanja metala. «Zašt. mater.», 1959, 7, № 14, 153—156 (сербо-хорв.)

**6И205. Фосфатирование стали в борьбе с морской коррозией.** Гасанов Я. Г., Негреев В. Ф., Гаджиева Р. Г. «Азәрб. нефт. тәсәррүфаты, Азерб. нефт. х-во», 1960, № 5, 42—43.—Описан способ холодного фосфатирования (ХФ) применительно к крупногабаритным конструкциям, подвергаемым коррозии в морских условиях. Р-р содержит 18,3 *г/л* ZnO и 79,3 *г/л* 70%-ной $H_3PO_4$. pH р-ра 2,6—2,7, уд. в. 1,055—1,060. Приведена

технология нанесения р-ра для ХФ. Установлено, что срок службы защитных лакокрасочных и битумных покрытий, нанесенных на фосфатированную поверхность, увеличивается в 2—3 раза. Н. Попова

6И206. **Влияние фосфатирования на прочность стали при длительных нагрузках.** Tauscher Herbert. Der Einfluss der Phosphatierung auf die Dauerfestigkeit von Stahl. «Draht», 1960, **11**, № 8, 442—448 (нем.).—Рассматривается применение способа фосфатирования и влияние фосфатного слоя на прочностные свойства стали при статич. и переменных нагрузках. Фосфатирование термически улучшаемых сталей K30SiMnCr и K40NiCrMo не влияет на прочность при статич. нагрузках. Снижение предела усталости невелико и составляет максимально 14%. А. Козьминский

6И207. **Химическое никелирование. Осаждение сплавов никель-фосфор.** Aitken BSc. Mc. L. Strömlös förnickling — utfällning av nickel-fosforlegeringar. «Industr. tekn.», 1960, **88**, № 14, 497—498 (шведск.).

6И208. **Уплотнение анодированного алюминия.** Pearlstein Fred. Sealing anodized aluminum. «Metal Finish.», 1960, 58, № 8, 40—43 (англ.).—Исследуется коррозионное поведение в брызгах соленой воды в контакте с Cu и коэф. трения Al-сплава 2024 после анодирования в сернокислотном электролите и уплотнения анодной пленки различными способами. При обработке в 5%-ном р-ре $Na_2Cr_2O_7$ и последующем уплотнении в различных 9 органич. и неорганич. средах по истечении 48 час. испытаний коррозия не возникала на образцах, дополнительно обрабатывавшихся выдержкой при т-ре кипения в р-ре, содержащем 140 *мл/л* жидкого стекла. В случае обратной последовательности операций уплотнения за такой же срок испытаний коррозия не возникала при применении р-ра алкиларилполиэтиленгликоля (2 *мл/л*), чистой воды и $Ni(CH_3COO)_2$ (5 *г/л*). По сравнению со способом уплотнения в р-ре $Na_2Cr_2O_7$ уплотнение в суспензии тетрафторэтилена (5 *мл/л*), 20%-ной эмульсии полиэтилена (5 *мл/л*), р-ре дигликольстеарата (1 *г/л*) и в эмульсии воска (7 *г/л*) + алкилсульфате натрия (5 *г/л*) приводило к значительному уменьшению коэф. трения скольжения анодной пленки по хромированной стали. Е. Зарецкий

6И209. **Химическая обработка поверхности алюминия и цинка.** Freeman D. B., Triggle A. M. Studies on the surface treatment of aluminium and zinc. «Trans. Inst. Metal Finish.», 1960, **37**, № 2, Techn. Papers», 56—64 (англ.).—Изучалось влияние различных методов хим. обработки поверхности Al и Zn на их коррозионную стойкость и на сцепляемость лакокрасочных покрытий с поверхностью металла. Установлено, что наилучшими свойствами обладают пленки, полученные при обработке Al в хроматофторидном р-ре. Наилучшей стойкостью во влажной атмосфере обладают золотисто-желтые хроматные пленки на Zn, полученные при обработке в одном из р-ров: 1) $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ 210 *г/л*, $Cr^{6+} : SO_4^{2-} = 8$; 2) $CrO_3 + Cr_2(SO_4)_3$ 17 *г/л*, $Cr^{6+} : SO_4^{2-} = 0{,}9$. Лучшим грунтом под окраску является пленка, полученная при обработке Zn в р-ре 2. Н. Михайлов

6И210. **Химическое фрезерование, возможности внедрения и использования.** Wogeck W. Chemisches Abtragen, Einsatzmöglichkeiten und Nutzen. «Dtsch. Flugtechn.», 1960, **4**, № 7, 193—198 (нем.).—Описывается технология хим. фрезерования деталей из Al-сплавов. Рассматривается зависимость скорости фрезерования и качества поверхности от состава травильных р-ров и режимов обработки. Приводится экономич. характеристика процессов. А. Козьминский

6И211. **Коррозия строительных конструкций на калийном комбинате.** Субботкин М. И. «Пром. стр-во», 1960, № 7, 41—45.—Установлено, что причиной разрушения строительных материалов (бетон, кирпич и т. п.) под воздействием KCl является кристаллизация этой соли в их порах в процессе насыщения р-рами соли и последующего высушивания. Перечисляются спец. требования к материалам конструкций калийных комбинатов. Н. Попова

6И212. **Защита корпусов варочных котлов от коррозии.** Лопатин Б. В. «Бум. пром-сть», 1960, № 8, 14—15.—Отмечается, что в зависимости от физ.-хим. и механич. свойств футеровочных материалов (керамических, бетона и т. п.), размеров и особенностей корпуса котла, технологии произ-ва и условий эксплуатации тип футеровки должен проектироваться для каждого отдельного случая. Н. Попова

6И213. **Проектирование защитных средств и изоляции.** Комаров Никола. Проектиране на защитни средства и изолации. «Хранит. пром-ст», 1960, **9**, № 7, 38—40 (болг.).—Рассматриваются принципы проектирования коррозионностойких полов для предприятий пищевкусовой пром-сти. Рекомендуется обкладка кислотостойким асфальтом или керамич. плитками. Стены помещений целесообразно облицовывать керамич. плитками, футеруемыми на кислотоупорном цементе, или красить масляной краской. В. Левинсон

6И214. **Химическая стойкость остеклованной стальной поверхности.—.** Chemical resistance of glass lined steel. «Corros. Prevent. and Control.», 1960, 7, № 5, 51—52, 54, 58 (англ.).—Изучены хим. стойкость и физ.-мех. свойства нового покрытия из кислото- и щелочестойкого боросиликатного стекла, наплавляемого на сталь. Покрытия из стекла обладают высокой стойкостью в щел. р-рах до pH 12, не растрескиваются при растяжении стальной подложки до предела текучести, выдерживают перепад т-р 93,3°. Остеклованная стальная аппаратура обладает такими качествми как отсутствие каталитич. действия, плохое сцепление перерабатываемых в-в с поверхностью сосуда и легкостью очистки остеклованной поверхности. Н. Михайлов

6И215. **Подготовка металлической поверхности и применение сварочных красок.** Sloof G. W. Vorbehandlung von Metalloberflächen und Anwendung von Schweissfarben, «Industrie — Lackier — Betrieb», 1960, **28**, № 8, 251—258 (нем.).—Рассматриваются способы предупреждения коррозии во время монтажа конструкций, хим. и механич. способы подготовки металлич. поверхности. Рассматриваются сварочные краски, отвечающие следующим требованиям: не оказывают вредного влияния на свойства сварных соединений, стойки против механич. воздействия, наносятся обычными способами, обладают хорошими коррозионно-защитными свойствами и пригодны как Pb-основа для красок. А. Козьминский

6И126. **Окраска строительных конструкций.** Riggs L. K. Painting big construction equipment. «Industr. Finish.», 1959, **36**, № 2, 62, 64 (англ.).—Перед сборкой детали очищаются и окрашиваются быстро сохнущей алкидной грунтовкой. Смонтированные и загрунтованные механизмы подвергаются 4-часовому рабочему испытанию, после чего загрязненные и покрытые маслом поверхности очищают паром под давл. 13 *атм*. К пару добавляют р-р детергента, р-рителя и фосфатирующего состава. После воздушной сушки детали очищают от пыли щетками и пылесосом и наносят затем покрывную алкидную эмаль, сохнущую в течение 20 мин. В. Б.

6И217. **Некоторые соображения по вопросам применения коррозионноустойчивых пластмассовых трубопроводов.** Sansone Leonard F., Jr. Considerations involved in choosing plastic pipe for corrosion control. «Corrosion», 1960, **16**, № 7, 108—110. Discuss., 110 (англ.).—Отмечается, что 95% всех пластмассовых трубопроводов, применяемых для транспортирования питьевой воды, рассолов, травильных р-ров и кислых нефтепродуктов изготавливаются из сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола, поливинилхлорида и бутирата ацетата целлюлозы. Приведена характеристи-

ка хим. устойчивости этих пластмасс (а также полиэтилена) в 10—70%-ной $HNO_3$ и $H_2SO_4$, в р-рах $NH_4OH$, $Ca(OH)_2$, $NaOH$, $NH_4Cl$, $FeCl_3$, $NH_4NO_3$, $NaCl$, а также в ацетоне, бензоле, этиловом спирте, формальдегиде. Приведены также данные по некоторым физ.-мех. свойствам этих пластмасс. Отмечено, что в настоящее время проводятся исследования возможностей использования ацеталя, хлорированных полиэфиров, а также поликарбонатов для изготовления трубопроводов, работающих при т-рах до 120°. В. Герцовский

6И218. **Защита от коррозии металлическими и пластмассовыми покрытиями.** Nicholls John H. Protection against corrosion sprayed metallic and plastic coatings. «Corros. Technol.», 1960, **7**, № 9, 275—277 (англ.; рез. нем., франц.).—Рассматриваются вопросы применения Al, Zn, Cu, бронзы, Sn и сплавов для защиты стали от коррозии, а также применение для этих целей полиэтилена, фторопласта, политрифторхлорэтилена, полиамидов и других пластиков. А. Шевченко

6И219. **Замедление коррозии железа в нейтральных и щелочных растворах.** II. Lorking K. F., Mayne J. E. O. Inhibition of the corrosion of iron in neutral and alkaline solutions. II. «J. Appl. Chem.», 1960, **10**, № 6, 262—266 (англ.).—Исследовалось влияние различных сред на процессы образования и разрушения защитных окисных пленок на поверхности Fe. Установлено, что окисная пленка, образующаяся на воздухе после 4—5-минутной обработки образцов в 0,1 н. р-ре бензоата или ортонитробензоата, обеспечивает полную защиту от коррозии. Хлориды, сульфаты, формиаты и перхлораты практически не пассивируют Fe. Указывается, что разрушение окисной пленки может быть задержано анодной поляризацией, причем анодная плотность тока, необходимая для пассивации Fe, различна для разных электролитов. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 16, 65782. Н. Михайлов

6И220. **Замедлители коррозии алюминия в растворе соляной кислоты.** Sundararajan J., Rama Char T. L. Inhibitors for aluminium in acid solutions. «Corros. Technol.», 1960, **7**, № 7, 207—208 (англ.; рез. нем., франц.).—Установлено, что наилучшими замедлителями коррозии технич. Al (92% Al, 3% Fe, 4% Mn) в р-рах HCl является акридин. Эффективность действия других замедлителей коррозии убывает в следующем порядке: тиомочевина, никотиновая к-та, танниновая к-та. Наилучшую защиту Al от действия HCl (к-та) можно получить, сочетая катодную защиту при 0,1 $а/дм^2$ с действием 1—5 *г/л* тиомочевины. Н. Михайлов

6И221. **Коррозия освинцованных телеграфных кабелей.** Nakatani Shizuo, Saji Takashi, Mukai Masao. «Киндзоку хемэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan», 1960, **11**, № 1, 9—16 (японск.; рез. англ.).—С целью предотвращения коррозии (К) освинцованных телеграфных кабелей в артезианской воде исследовалось влияние таких добавок как $(NH_4)_2SO_4$, $Na_2SO_4$, $Na_2SiO_3$, гексаметафосфата Na, α-пиколина, проверялось действие контакта с другими металлами и в-вами, а также измерялись потенциалы образцов в воде. Установлено, что наилучшими замедлителями К являются $(NH_4)_2SO_4$ или $Na_2SO_4$. Другие исследованные добавки, хотя и уменьшают К образцов по потере веса, но не предотвращают точечной К. При контакте Pb с более электроотрицательными металлами, а также с непроводниками типа стекла скорость К снижается, и этот метод защиты можно рекомендовать для практич. применения. Из резюме авторов

6И222. **Химическая обработка оборудования из железа и стали. I. Тормозящий эффект различных органических соединений.** Saito Horoshi. «Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan», 1959, **13**, № 5, 225—229 (японск.; рез. англ.).—Указано, что для крупногабаритного оборудования типа паровых котлов и турбин очистку поверхности более целесообразно проводить хим. методами, чем путем механич. удаления окисной пленки. Исследован тормозящий эффект добавки к р-ру HCl (к-та) дитизона, уротропина и метилрота. Отмечено, что уротропин имеет ряд преимуществ перед остальными исследованными соединениями Из резюме автора

6И223. **Защита от коррозии смазочными веществами и защитными продуктами.** Pauk Willi F. Der Schutz gegen Korrosion mit Schmierstoffen und Schutzprodukten. «Chem. Rundschau», 1960, **13**, № 16, 409—411 (нем.).—Описываются различные нормализованные способы коррозионных испытаний стальных и Cu-деталей для определения защитного действия смазочных в-в. Последние рекомендуются для различных двигателей внутреннего сгорания в зависимости от топлива. Указываются наиболее распространенные в-ва, применяемые для предупреждения коррозии (амины, сульфонаты, производные фенола и др.). А. Козьминский

6И224. **Защита кабелей от коррозии, вызываемой током утечки из цепи снижения напряжения.** Ершов И. М., Евсеев И. Г. «Автоматика, телемеханика и связь», 1960, № 5, 8—10.—Установлено, что для предотвращения коррозии кабелей типа СОВ необходимо заземление однопроводных цепей снижения напряжения делать отдельным заземлителем — проводом без металлич. оболочки, напр. проводом с хлорвиниловой изоляцией. Н. Попова

6И225. **О построении потенциальных картограмм коррозионного состояния.** Цекун Н. «Жил.-коммун. х-во», 1960, № 7, 13—15.—Результаты коррозионных исследований показали, что эффективным является метод построения потенциальных диаграмм по общим средним значениям потенциалов, как более точно определяющему опасные зоны. Потенциальная картограмма позволяет сократить объем коррозионных исследований на подземных сооружениях. Н. Попова

6И226. **Методы и практика координации катодной защиты.** Jones David T. Suggested methods and practices for cathodic protection coordination. «Corrosion», 1960, **16**, № 8, 20, 22—23 (англ.).—Рассматриваются методы и практика координации мероприятий по применению катодной защиты с владельцами соседних подземных сооружений. Такая координация делает миним. опасное влияние катодной защиты на другие системы подземных металлич. сооружений. Описываются необходимые предварительные изыскания, нужные для определения места установки анодного заземления. Необходимая регистрационная форма, приводимая в статье, была разработана Технич. координационным комитетом Т-7 Американского об-ва по борьбе с коррозией. Указываются конструкции, при помощи которых устраняется опасное влияние катодной защиты на соседние сооружения. В. Притула

6И227. **Расчет протекторов комбинированной формы для защиты танков и цистерн.** Бардина В. П., Зобачев Ю. Е., Кузнецов В. С. «Судостроение», 1960, № 5, 9—12.—Приводятся ориентировочные расчетные ф-лы для определения токоотдачи протекторов комбинированных форм. Н. Попова

6И228. **Защита подземных сооружений от коррозии, вызываемой блуждающими токами.** Притула В. А., Притула В. В. «Металловедение и терм. обработка металлов», 1960, № 8, 39—47.—Обзор. Библ. 16 назв. Н. П.

6И229. **О новых правилах защиты подземных металлических сооружений от коррозии. [В порядке обсуждения].** Акинфиев Л. И., Акуленок В. Н. «Электричество», 1960, № 8, 81—87

6И230. **Взаимосвязь почвенных микроорганизмов с коррозией и катодной защитой (стальных трубопроводов).** Harris J. O. Soil micro-organisms in relation to corrosion and cathodic protection. «Corros. Technol.», 1960, **7**, № 8, 250—253 (англ.; рез. нем., франц.).—Опи-

саны эксперим. и лабор. работы по изучению влияния почвенных бактерий (Б) на изоляционные покрытия и металлич. поверхность подземных трубопроводов. Работы были проведены Канзасским ун-том на территории от Техаса до Канады. В результате исследований установлены виды аэробных Б, встречающихся в большинстве грунтов и при определенных обстоятельствах активно разрушающих изоляционные покрытия. К числу таких Б относятся *Micrococcus paraffinae, Pleomorphic rods* и *Pseudomonas aeruginosa.* В плохо аэрируемых грунтах установлено присутствие анаэробных сульфатовосстанавливающих Б. Описаны основные р-ции, протекающие на оголенной поверхности трубопроводов под воздействием продуктов жизнедеятельности этих Б. Б восстанавливают сульфаты в сульфиды и окисляют металлич. поверхность, являясь причиной перехода атомов Fe в ионную форму. Замерены также величины гальванотоков и разности потенциалов, возникающих на стальном проводнике, находящемся в средах с различной насыщенностью микроорганизмами. Библ. 10. Э. Иоффе

**6И231. Электролитическая водоподготовка.** Heinzelmann U., Leisen G. Elektrolytische Wasseraufbereitung. «Schlägel und Eisen», 1960, № 5, 322—323 (нем.).—Описывается способ предотвращения коррозии и образования накипи. В резервуар вмонтируется Al-электрод (99,7% Al), подключаемый к положительному полюсу источника постоянного тока. Роль катода выполняет корпус разервуара. Резервуар защищается катодно. Напряжения 10—15 *в*, $D_k$ 200 *ма/м²*. В результате протекания электродных р-ций в воде падает содержание $O_2$. Образующаяся при растворении анода $Al(OH)_3$ поглощает содержащиеся в воде соли, электропроводность уменьшается, коррозия замедляется. Способ пригоден для защиты котельных агрегатов. Возможна обработка этим способом воды, циркулирующей в нагревательных системах путем включения в установку реакционных сосудов предлагаемой конструкции. А. Козьминский

**6И232. Влияние добавок железа, алюминия и кадмия на работу цинковых анодов в морской воде.** Waldron L. J., Peterson M. H. Effect of iron, aluminum and cadmium additions on the performance of zinc anodes in sea water. «Corrosion»,1960, 16, № 8, 81—85 (англ.).—Испытания анодов, изготовленных из различных цинковых сплавов, проводились в морской воде в течение 36 недель. Катодом служила стальная шпунтовая стенка пирса. Практич. эффективность работы всех сплавов была близка к 100%. Чистый Zn с низким содержанием Fe давал меньший выход тока, чем другие сплавы. Сплав с 0,006% Fe, 0,1% Al и сплав с 0,0014% Fe и 0,5% Al давали более низкий выход тока, чем любой из сплавов, содержащих Al и Cd. Единственным сплавом, не содержащим Cd и показавшим хорошую работу, был Zn с 0,10% Al и низким содержанием Fe. Приводится ряд кривых, характеризующих работу сплавов. По мнению автора, уменьшение выхода тока с течением времени объясняется как созданием на поверхности пленки из продуктов коррозии, так и уменьшением размеров анодов. Очистка анодов во время испытания резко повышала выход тока. Максим. выход тока достигался при добавках Al до 0,5%. Добавка Cd в кол-ве до 0,02% сильно улучшала работу каждого сплава, но дальнейшее увеличение его содержания до 0,10% не давало дальнейшего улучшения. Миним. содержанием Cd было признано 0,025%, а Al 0,1%. Приводится ур-ние Двайта для определения сопротивления растеканию анода в морской воде. В. Притула

**6И233. Анодная защита в установках для сульфирования.** Riggs Olen L., Jr, Hutchison Merle, Conger N. L. Anodic control of corrosion in a sulfonation plant. «Corrosion», 1960, 16, № 2, 102—106 (англ.).—На примере процесса нейтр-ции сульфокислоты щелочью рассматривается применение анодной защиты металлов. В 20%-ной щелочи нержавеющая Ст. 304 начинает пассивироваться при *D* 1,5 *ма/см²*, которая снижается затем до 0,3 *ма/см²*. При добавлении сульфокислоты для пассивации необходимо увеличивать *D* до 1,0 *ма/см²*, затем в течение 0,5 сек. *D* снижается до 0,03 *ма/см²*. С применением анодной защиты конц-ия Fe в р-рах уменьшается с 1000 до 30—50 *мг/л*. Н. Михайлов

**6И234. Коррозионные испытания.** Kirkendall William E. Practical corrosion testing. «Water and Sewage Works», 1960, 107, № 4, 155—158 (англ.)

**6И235. Меченые атомы в коррозионных исследованиях.** Erwall Lars-G. Radioaktiva spårämnen inom korrosionsforskningen. «Jernkontorets ann.», 1959, 143, № 10, 646—672 (шведск.; рез. англ.).—Обзор. Библ. 44 назв. Н. П.

**6И236. Лабораторное и промышленное применение самопишущего прибора для измерения скорости коррозии.** Winegartner E. C. Laboratory and plant applications of recording electrical resistance corrosion meters. «Corrosion», 1960, 16, № 6, 99—103. Discuss., 104 (англ.).—Описывается устройство и принцип действия самопишущей измерительной установки для определения скорости коррозии (СК) металлов и сплавов по изменению их электрич. сопротивления. С помощью прибора в лабор. условиях была исследована СК монель-металла во времени в 0,2%-ных р-рах $CH_3OH$ и HCl. В промышленных условиях была исследована СК в процессах полимеризации пропилена в условиях применения кислотного катализатора. Для нейтр-ции конц. органич. к-т ($CH_3COOH$, HCOOH и др.), разрушающих аппаратуру, были установлены нужный момент введения и конц-ия подаваемого NaOH. Н. Михайлов

**6И237. Кондуктометрический метод испытания антикоррозионных масел и их стандартизация (Для случая образцов из стальной проволоки, применяемых при определенной температуре испытания масел).** Goto Ken'ichi, Asahara Teruzo. «Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan», 1959, 10, № 8, 301—305 (японск.).—Описывается установка для испытания антикоррозионных свойств масел кондуктометрич. методом и приводятся результаты некоторых исследований. Петля из 3—5 параллельных проволочек диам. 0,25—0,30 *мм* покрывается исследуемым маслом и затем погружается в 20 н. водн. р-р HCl. О скорости коррозии проволочек судят по изменению их электросопротивления. На основании проведенных опытов даются предложения о стандартизации т-ры и конц-ии р-ра, продолжительности испытания, числа проволочек в петле и их диаметра и т. д. Д. Ф.

---

**6И238. Исследование механизма электрохимической защиты и ее практическое применение.** Красноярский В. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР. М., 1960

---

**6И239. Препарат для предохранения от коррозии и образования ржавчины.** Kroll Harry, Spivack John D., Pines Robert M. Präparat zur Verhütung von Korrosion und Rostbildung. [J. R. Geigy A.-G.], Швейц. пат. 344161, 15.03.60.—Патентуется препарат, содержащий органич. соединение типа: $R'R''NR'''CH$-$(CH_2)_nCOOX$, где R' — алкилкарбонильный остаток жирной к-ты с 8—24 атомами С (предпочтительны радикалы с 12—18 атомами С), R'' — H, алкил-, гидроксилалкил — или фенилгруппа, R''' — H или алкилгруппа, *n* — 0 или 1 и X — H, одновалентный катион или эквивалент многовалентного катиона, который будучи добавлен в минер. масло в кол-ве до 1% предохраняет от коррозии стальные изделия. В масляную смесь вводятся также первичные амины следующего

состава: $C_{18-24}H_{37-49}NH_2$. Кроме обычного применения эта смесь широко используется для смазки трущихся поверхностей в гидравлич. системах: насосах, трубах и др. М. Голомбик

**6И240. Состав раствора и метод обработки им металла для повышения стойкости против коррозии.** Hall Wilbur S. Process and composition for treating metal to increase corrosion resistance. [Amchem Products, Inc.]. Пат. США 2921858, 19.01.60.—Патентуется способ повышения стойкости против атмосферной коррозии металлов как незащищенных покрытиями (П), так и с цинковыми, фосфатными, хроматными и др. П. С этой целью на металл наносится бесцветное, практически невидимое П весом 56—390 *г/м²*. П наносится путем погружения металла при $\sim 20°$ на 2—10 сек. в р-р, содержащий 3—5 *г/л* $CrO_3$ в виде бихромата щелочей или морфолина и 4—7% синтетич. смолы, растворимой в присутствии бихромата. Можно использовать шеллак, сополимер винилацетата и акриловой, метакриловой или кротоновой к-т, сополимеры винилацетата и малеинового или фталевого ангидридов, сополимеры стирола и кротоновой к-ты. В р-р добавляется также летучее основание для доведения pH до 7—9,2. Препарат может изготовляться в виде растворимого в воде концентрата, содержащего 0,3—0,5 вес. ч. бихромата и 4—7 вес. ч. смолы. Ю. Аронсон

**6И241. Способ непрерывной регенерации солянокислых и сернокислых отработанных травильных растворов.** Verfahren zur kontinuierlichen Regeneration von salzsauren und schwefelsauren Beizablaugen. [Othmar Ruthner]. Австр. пат. 205311, 25.09.59.—При существующих методах регенерации отработанные травильные р-ры насыщаются газообразным HCl, причем выпадающий хлорид после отделения окисляется и HCl-газ вместе с газообразным HCl, который образуется при разложении маточного р-ра, содержащего хлорид, под действием тепла, может быть снова использован для осаждения новых порций хлорида металла. Таким образом, не считая небольших потерь, осуществляется замкнутый цикл. При абсорбции HCl водн. р-рами освобождаются большие кол-ва тепла, что вызывает необходимость применения обезгаживающей установки. Патент предусматривает для случая соляно- или сернокислых травильных р-ров сокращение коммуникаций, экономию стоимости процесса и эксплуатационных расходов путем исключения из технологич. схемы обезгаживающей установки, благодаря тому, что выпадение хлорида осуществляется при охлаждении р-ра, обрабатываемого HCl, до т-р ниже 10°, предпочтительно, от +5 до —10°. При этом можно избежать насыщения HCl при комнатной т-ре и осуществить р-цию при более низких конц-иях HCl, не мешая выпадению хлорида. Хлорид превращается в окислы в окислительной печи, при этом образуется HCl, который снова идет на осаждение новых порций отработанных р-ров. Я. Лапин

**6И242. Усовершенствованный способ очистки и шлифования металлических поверхностей.** Chesner Louis, Heathcote Derek. Improvements in or relating to the removal of contaminating material from, and the smoothing of, metal surfaces. [Laporte Chemicals Ltd]. Англ. пат. 826172, 31.12.59.—Патентуется способ удаления окалины и ржавчины с внутренних поверхностей нелегированных, а также способ шлифования внутренних поверхностей трубопроводов из стали (в том числе и нержавеющей) и Cu. Обработка производится путем пропускания через трубопровод горячего водн. р-ра, содержащего $H_2O_2$ и $H_3PO_4$ и последующей нейтр-ции остатков $H_2O_2$ и к-ты щел. р-ром или промывки горячей водой. В р-р может быть добавлено тонко измельченное абразивное в-во, напр. песок или пемза. Рекомендуется поддерживать мол. соотношения $H_2O_2$ и $H_3PO_4$ в пределах от 1 : 3 до 1 : 1. Нейтр-цию рекомендуется производить р-ром щелочи при т-ре 70—100°. После этого рекомендуется обрабатывать поверхность смесью низкокипящего органич. р-рителя и воды. Вместо $H_2O_2$ можно брать перекисное соединение металла. Приведено несколько примеров успешной очистки от окалины и ржавчины труб из углеродистой стали р-ром, содержащим 70 об. ч. $H_3PO_4$ (70%), 15 $H_2O_2$ (35%) и 15 ч. воды при 75° и последующей нейтр-цин 2% р-ром соды при 95°. М. Кристаль

**6И243. Процесс очистки и покрытия алюминия.** Bulloff Jack J. Process of cleaning and coating aluminum. [The Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Пат. США 2898230, 4.08.59.—Патентуется способ очистки Al от окислов и покрытия его металлом, легко поддающимся пайке и сварке. Al-проволоку или ленту пропускают при помощи системы роликов сначала через ванну с расплавленным криолитом, где поверхность Al освобождается от окислов. В отсек аппарата, через который проходит подлежащее покрытию изделие, подают газообразное соединение, способное при повышенной т-ре взаимодействовать с Al с образованием летучего соединения Al и осаждением металла; в качестве такого соединения рекомендуются хлориды Os, Mo, Ga, Be, Fe, Re, Te, Sb, Bi и Au. При т-ре $\sim 250°$ образуется $AlCl_3$, который легко удаляется, и на поверхности Al осаждается соответствующий металл. При желании получить покрытие металла, не соединяющегося непосредственно с Al напр. Ir, W, B или Si, в следующий отсек аппарата подают хлорид или фторид этого металла и $H_2$; образующийся HCl (газ) или HF (газ) удаляют, а металл осаждается на ранее полученном покрытии (2-компонентное покрытие). В. Левинсон

**6И244. Улучшения способа нанесения покрытий на титан и его сплавы.** Jenkins Herbert Arthur Henry, Freeman Dennis Brian. Improvements in the formation of coatings on titanium and alloys thereof. [The Pyrene Co. Ltd]. Англ. пат. 823928, 18. 11.59.—Патентуется метод получения на Ti и его сплавах прочно сцепленного хим. покрытия (П), облегчающего волочение Ti, увеличивающего коррозионную стойкость основного металла и могущего служить грунтом под окраску. Указываются 3 способа получения П: а) обработка поверхности Ti или его сплава кислым водн. р-ром, содержащим фтористое соединение и соль Na или K (или обе), > 0,5 кислотных радикалов — фториды, кислотность р-ра устанавливается HF; б) р-р для П также содержит F-соединения и соли Na или K, но > 0,5 кислотных радикалов составляют сульфаты, хлориды, нитраты, вводимые в р-р в виде $H_2SO_4$, HCl, $HNO_3$; в) р-р для П содержит > 0,5 кислотных радикалов, радикалы органич. к-ты с первоначальной константой диссоциации $10^{-6}$—$3 \cdot 10^{-2}$. Во всех 3 случаях pH 2,5—5, конц-ия ионов Na и K 0,5%. Органич. кислотные радикалы вводятся в р-р в виде янтарной, салициловой, малеиновой, винной, фталевой, уксусной, бензойной и лимонной к-т. П осуществляется погружением в р-р или разбрызгиванием его. Для очистки поверхности перед П Ti в течение нескольких секунд протравливают в р-ре $HNO_3$ и HF с последующей промывкой в воде. Пример. Состав р-ра (в %): KF 5,8, HF 0,04. Образуется коричнево-серое, прочно сцепленное П толщиной 30,8 *мг/дм²*. А. В.

**6И245. Чернение нержавеющей стали.** Акимото Гиндзо. Японск. пат. 3355, 6.06.57.—Нержавеющую сталь (Cr-Ni) погружают в р-р, полученный растворением 55 *г* $Na_2S$ и 30 *г* $NiCl_2$ в 1 *л* 50%-ного р-ра NaOH, нагревают 2—5 мин. при 130° и получают гладкое твердое черное покрытие. Э. Т.

**6И246. Способ производства металлизированных суспензий для образования покрытий из неблагородных металлов на неорганических неметаллических материалах, в частности на керамике.** Mráček Jaromír. Způsob výroby pokovovacích suspensí pro

vytváření povlaků neušlechtilých kovů na anorganických nekovových materiálech zejména na keramice. Чехосл. пат. 91555, 15.08.59.—Окислы металлов (напр. Mo или W) смешивают с окислом или другим соединением высокореакционного металла, напр. Mn, и нагревают в корундовом тигле в окислительной атмосфере до полного расплавления. Полученные гранулы тонко размалывают и восстанавливают в атмосфере $H_2$ при 400—800°. Конечный продукт в тонко размолотом виде суспендируют в р-ре нитроцеллюлозы и щеткой наносят слой суспензии на обрабатываемое изделие. После обжига в восстановительной атмосфере или в вакууме при т-ре ⩾ 1100° полученное покрытие обладает хорошей адгезией. В. Левинсон

**6И247. Добавки, ускоряющие процесс горячего цинкования.** Усуда Наомаса. Японск. пат. 7706, 03.09.59.—К конц. HCl (к-та), не содержащей $FeCl_3$, добавляют металлич. Zn и спустя некоторое время, верхний осветленный слой р-ра (I) фильтруют. Отдельно растворяют в разб. HCl 90%-ный $ZnCl_2$, добавляют к р-ру $NH_4Cl$ и $Na_4P_2O_7$, смесь хорошо перемешивают до получения однородного р-ра. К одной части полученного р-ра добавляют 3 части I. Пример. К 3 *кг* ⩾ 30%-ной HCl, не содержащей $FeCl_3$, добавляют 30 *г* металлич. Zn и растворяют его, затем верхний осветленный слой р-ра фильтруют через ткань и получают р-р I. Отдельно растворяют 50 *г* 90%-ного $ZnCl_2$ в 1 *кг* разб. HCl, добавляют к р-ру 5 *г* $NH_4Cl$ и 5 *г* $Na_4P_2O_7$ и все это хорошо перемешивают до получения однородного р-ра. К 1 *кг* полученного р-ра добавляют 3 *кг* I и хорошо перемешивают смесь. Железные изделия, которые хотят оцинковать, не очищая от ржавчины, погружают на 15—25 мин. в полученный р-р, в результате чего полностью удаляется окисная пленка с поверхности этого изделия, затем его погружают в расплав металлич. Zn. Качество полученной Zn-пленки покрытия высокое. Предлагаемый метод предварительной обработки железных изделий до нанесения на них Zn-покрытий, намного ускоряет процесс оцинкования по сравнению с применяемым в настоящее время методом оцинкования с предварительным травлением железа в $H_2SO_4$ и с последующим травлением его в HCl (к-та). В. Зломанов

**6И248. Флюс, применяемый при нанесении алюминиевых покрытий на черные металлы в расплаве алюминия.** Ватанабэ Сатоси, Такатани Тосио. Японск. пат. 6859, 29.08.57.—Состав флюса (в %): KCl 15—20, NaCl 14—18, $Na_3AlF_6$ 15—20, $SiO_2$ 4—6, $NaClO_2$ 20—25, $KClO_3$ 20—25. Т-ра пл. флюса 650—680°. Обработка железа и стали патентуемым составом с последующим травлением железа и стали к-той и промывкой водой обеспечивает полное удаление окисной пленки с поверхности черных металлов и получение плотной, красивой блестящей Al-пленки. Наилучшие результаты были получены при обработке черных металлов смесью состава (в *кг*): KCl 20, NaCl 20, $Na_3AlF_6$ 25, $SiO_2$ 7, $NaClO_2$ 28, $KClO_3$ 30. В. Зломанов

**6И249. Изоляционная антикоррозионная водопроницаемая паста для защиты подземных металлических трубопроводов и электрических кабелей.** Payer Adolf, Payerová Věra. Isolační antikorosní vodopropustná pasta pro ochranu kovových potrubí a elektrických kabelů uložených v zemi. Чехосл. пат. 91652, 15.09.59.—Патентуется композиция, которую можно наносить в качестве изоляционного покрытия на влажную металлич. поверхность без коррозионных разрушений под слоем изоляции впоследствии. Наилучшими признаны пасты, содержащие 1—10 вес.% замедлителя коррозии (чаще $K_2CrO_4$ или $NaNO_2$) диспергированного добавкой 50—70 вес.% минер. наполнителя (стеклянного порошка и пр.) с добавкой 5—15% $Ca(OH)_2$ или карбонатов щел. металлов в смеси с 20—45 вес.% парафиновых углеводородов с т-рой каплепадения 50—60°. В патенте приведено 3 рецепта вышеуказанной пасты. И. Князева

**6И250. Состав для защиты от коррозии и способ его получения.**—.Rostskyddsmedelskomposition och sätt att framställa densamma. [T. P. G. Stedt, A. A. H. Dolph]. Швед. пат. 169110, 27.10.59.—Патентуются шесть антикоррозионных составов, состоящих из солей высокомолекулярных органич. к-т: абиетиновой и к-т, входящих в сосновое масло, пчелиный воск, шерстный жир с триэтаноламином и(или) щел. солей тех же к-т в смеси со сложными эфирами их с гликолями, глицерином и(или) полигликолями. Для указанной цели были использованы продукты очистки и полимеризации приведенных выше растительных масел и жиров. Подробно описаны способы изготовления каждой смеси в отдельности и условия, обеспечивающие наиболее эффективное защитное действие их (т-ра, pH среды, катализатор и др.). М. Голомбик

**6И251. Комплексообразующий состав, содержащий замедлитель коррозии.** McCune Homer W. Sequestering composition containing a corrosion inhibitor. [The Procter & Gamble Co.]. Пат. США 2921908, 19.01.60.—Для защиты Al, Zn и «немецкого серебра» от коррозии в разб. слабощелочных р-рах комплексообразователей (этилендиаминтетраацетат, N-гидроксиэтилэтилендиаминтриацетат, нитрилтриацетат) к последним предлагается добавлять от 3 до 40% (от веса комплексообразователя) замедлителя коррозии с ф-лой $R(OC_2H_4)_xOPO_3MN$. Здесь R — алкильная группа с 14—22 атомами C, $x$ 1—7, M и N — группы H, Na, K, $NH_4$ и алкильно замещенный аммоний. В состав р-ра могут входить также различные детергенты (растворимые мыла, анионные «немыльные» и неионные синтетич. детергенты и их смеси). А. Мамет

**6И252. Замедлитель коррозии.** Drigot Stanley Walter, Lebolt John Michael, Minow Lawrence Irwin, Reynolds Albert Henry. Corrosion inhibitor. [The Cromwell Paper Co.]. Австрал. пат. 221955, 10.04.59.—Патентуется способ увеличения эффективности летучего замедлителя коррозии (ЗК), используемого в качестве компонента оберточного материала или покрытия деталей, подверженных коррозии. Способ имеет преимущества перед существующими методами, так как дает возможность регулировать степень летучести ЗК в паровой фазе, а также наиболее полно использовать этот ЗК. Конц-ия ЗК автоматически изменяется в зависимости от содержания водяных паров в атмосфере. Применяются твердые, водорастворимые, образующие непрерывные пленки материалы — летучие ЗК, напр., водорастворимые воски, смолы, пластмассы или их смеси с добавками водорастворимых умягчителей и пластификаторов или без них. В качестве восков могут применяться некоторые полиэтиленгликоли с мол. в. ~1000, в качестве пластмасс — поливиниловый спирт. Умягчители на основе полиэтиленгликоля — полипропиленгликоль, этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин или гликоли с более низким мол. весом. В качестве летучих ЗК, которые могут применяться в соответствии с настоящим патентом, можно указать на следующие амины: этиламин, пропиламин, изопропиламин, бутиламин, изобутиламин, амиламин, изоамиламин, гексиламин, изогексиламин, октиламин, диэтиламин, дипропиламин, диизопропиламин, дибутиламин, триизопропиламин, циклогексиламин, дициклогексиламин, морфолин, моно- и диэтаноламин. К-ты с высоким мол. весом также являются эффективными летучими ЗК, напр., капроновая к-та, каприловая, пеларгоновая, бензойная, толуиловая, глюконовая и другие к-ты. Эффективны также соли аммония этих к-т. Для диспергирования или растворения летучих ЗК в водорастворимых восках или других твердых в-вах применяются т-ры порядка 120° и ниже. Я. Лапин

**6И253. Состав, защищающий от коррозии.** Butter George N. Anticorrosion agent. [Commercial Sol-

vents Corp.]. Пат. США 2905644, 22.09.59.—Предлагается защита от коррозии путем покрытия поверхности металла минер. или растительным маслом, содержащим 0,04—10 вес.% замещенного оксазолина (I). А. Мамет

(I): R–C=N–C($CH_2OH$)$_2$–$CH_2$–O (цикл)

**6И254. Травление нержавеющей стали, термостойкой стали, никеля и сплавов никеля.** Кавамура Хироити. [Сумитомо киндзоку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2557, 17.04.59.—Нержавеющую или жаростойкую сталь, Ni и сплавы Ni на некоторое время погружают в водн. р-р, содержащий (в объемн. ч.): 30%-ную $H_2O_2$ $< 10$, 37%-ную HCl $< 20$ или (и) 20%-ную $H_2SO_4$ $< 20$. В случае необходимости к травильному р-ру могут быть добавлены HF и фосфорная к-та. Примеры: 1. К смеси состава: 30%-ная $H_2O_2$, 37%-ная HCl, вода, с соотношением компонентов (в объемн. ч.) 1 : 1 : 30, добавляют 10 ч. 40%-ной HF. В смесь на 30 мин. погружают нержавеющую Ст. 18-8 или нержавеющую сталь с содержанием 13% Cr или же жаростойкую сталь «Тимкен» 15155,3—186, 19-9 DL (фирменная марка). В результате обработки этим р-ром окисная пленка полностью удаляется и получают сталь с белой блестящей поверхностью. 2. В р-р состава: 30%-ная $H_2O_2$, 37%-ная HCl и вода, с соотношением компонентов 1 : 3 : 30, на 10 мин. погружают Ni, в результате чего окисная пленка полностью удаляется и получают Ni с блестящей поверхностью. 3. К смеси состава: 30%-ная $H_2O_2$, 37%-ная HCl и вода, с соотношением компонентов 1 : 3 : 30, добавляют 10 ч. 85%-ной фосфорной к-ты. В полученный р-р на 20 мин. погружают Ni-сплав «Нимоник 80 А». Окисная пленка при этом полностью удаляется и получают сплав с блестящей поверхностью. В. Зломанов

**6И255. Антикоррозионное покрытие.**— Produit anti — corrosion [René Michel]. Франц. пат. 1214008, 5.04.60.—Патентуется антикоррозионное покрытие, состоящее из смеси порошкообразных наполнителей (графита, Ta, W, B или карбида бора, Sb и т. п.) и связующего — изомеризованного каучука и смолы: кумарон инденовой, бензофурановой или циклопентадиеновой. Если требуется защитить основной металл от воздействия F-газа, все металлич. составляющие заменяются Mg, а от $H_2SO_4$ — Pb или Sb. Ю. Аронсон

**6И256. Замедлитель ржавления для бензина.** Martin Eugene C., Titsworth Harvey R. Rust inhibitor for gasoline. [The American Oil Co.]. Пат. США 2919979, 5.01.60.—Патентуется антикоррозионная присадка к бензину (доза 0,0001—0,01% по весу), состоящая из смеси ацилсаркозина с ф-лой $RCON(CH_3)CH_2COOH$ и 1,2-двузамещенного имидазолина, $R'C=NCH_2CH_2NCH_2CH_2OH$ (цикл), где R и R′ — алкилы с 8—20 атомами С. Мол. соотношение указанных компонентов от 0,1 : 1 до 10 : 1. В качестве первого компонента смеси указан N-олеилсаркозин, второго — тяжелые масла. Перед добавлением к бензину смесь нагревается в интервале т-р от 38 до 93°. А. Мамет

---

**См. также раздел** *Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия* **и рефераты:** Кинетика окисления W 6Б541. Окисление: Zr 6Б540; Ta 6Б542; TiC 6Б543; металлов 6Б544; Ti и Zr 6Б550. Электрохим. поведение: Ni 6Б632, 6Б633. Гальванические покрытия 6К145—6К186, 6К194, 6К198—6К208. Коррозия цементов 6К359. Смазки 6М289, 6М348, 6М349. Пластмассы 6П15—6П35; 6П44, 6П57, 6П60, 6П70. Ингибиторы коррозии: 6Л111

## ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

**6И257. Определение натрия и калия в питьевой воде с помощью пламенного фотометра.** Olivari Luigi, Benassi Roberto. La determinazione del sodio e del potassio nelle acque potabili mediante la fotometria di fiamma. «Boll. lab. chim. provinc.», 1960, **11**, № 2, 230—239 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Экспериментально показано, что определение $K^+$ в конц-ии 0,5—3,5 *мг/л* возможно с точностью $\sim 2\%$ (при 10-кратной конц-ии $Na^+$, 70-кратной $Ca^{2+}$ и 15-кратной $Mg^{2+}$). Определение $Na^+$ в конц-ии 5—50 *мг/л* возможно с точностью 1% (при 4—7-кратной конц-ии $Ca^{2+}$). М. Лапшин

**6И258. Колориметрическое определение фенолов в сточных водах нефтеперегонных заводов. Удаление сульфидов нитратом серебра.** Gordon G. E. Colorimetric determination of phenolic materials in refinery waste waters. Removal of sulfides by silver nitrate. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 10, 1325—1326 (англ.).—Предложен упрощенный вариант определения фенолов при помощи 4-аминоантипирина с осаждением сульфидов $AgNO_3$. 50 *мл* пробы подкисляют $\sim 8$ *M* $HNO_3$ по метиловому красному, точно нейтрализуют 0,5 н. NaOH и прибавляют 3 *мл* 1 н. $AgNO_3$. Убедившись в полноте осаждения сульфидов, удаляют избыток $Ag^+$ р-ром NaCl. Осадок центрифугируют, разбавляют аликвотную часть 5—50 частями дистил. воды и последовательно прибавляют р-р боратного буфера, 4%-ного $NH_4OH$ и 2%-ного р-ра 4-аминоантипирина. После 10 мин. определяют оптич. плотность при $\lambda$ 510 *мμ*. Н. Ваксберг

**6И259. Исследование пригодности метода мембранных фильтров и бакто-стрип-метода для биологической оценки качества воды.** Just J., Zieminska S. Porovnaní vhodnosti metody membránových filtrů a metody. Bacto-strip v biologickém hodnocení vod. «Vodni hospod», 1960, № 4, 148—156 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Описана техника работы. Авторы считают, что бакто-стрип-метод (см. РЖХим, 1960, № 3, 9668) позволяет получить только ориентировочные сведения. По резюме авторов

**6И260. Автоматический контроль качества воды.—.** Automatic system for monitoring water quality. «J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs», 1960, **86**, № 4, Part I, 25—40. Discuss., 105 (англ.).—Описаны методы, практикуемые на опытной станции на р. Делавэр (США) для непрерывного определения: т-ры, pH, электропроводности, растворенного $O_2$ и мутности воды. Ваксберг

**6И261. Автоматическое определение аммиака в речной воде.** Lucht Fritz. Automatische Messung des Ammoniakgehaltes im Flußwasser. «Dtsch. gewässerkundl. Mitt.», 1960, **4**, № 4, 84—85 (нем.).—Кратко описана схема автоматически действующего анализатора, работа которого основана на р-ции $NH_4^+$ с реактивом Несслера. Весь цикл операций заканчивается за 12 мин. Н. Ваксберг

**6И262. Непрерывное определение алкиларилсульфокислот в сточных водах.** Růžička Otakar, Vilím Otakar. Kontinuální stanovení alkylarylsulfonanů, «Vodní hospod.», 1960, № 8, 348—349 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Приведена схема прибора для непрерывной экстракции алкиларилсульфокислот (I) из СВ хлороформом и фотометрич. определения I с метиленовым синим. М. Лапшин

**6И263. Замер расхода воды методом разбавления солевого раствора.** Hutton Stanley Peerman, Spencer Ernest Antony. Gauging water flow by the salt-dilution method. «Proc. Instn Civil Engrs», 1960, **16**, Aug., 395—418 (англ.).—Описана сущность метода (впрыскивание р-ра в трубопровод), применяемая

аппаратура, техника выполнения; указана точность измерений. М. Л.

6И264. **Замер расхода воды на промышленных предприятиях.** Macháček Václav. Měření odběru průmyslové vody. «Hutník» (ČSR), 1960, **10**, № 7, Příl., 3—6 (чешск.).—Даны схемы применяемой аппаратуры. М. Л.

6И265. **Химический состав воды и характеристика планктона некоторых прудов, расположенных в западном пригороде Ямагата (Япония).** Mizuno Toshihiko «Рикусуйгаку дзасси, Japan. J. Limnol.», 1959, **20**, № 4, 181—184 (японск.)

6И266. **Поверхностноактивные вещества в сточных водах.** Metzger A. Grenzflächenaktive Stoffe im Abwasser, ein Beitrag zum Abwasser-Problem. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1960, **62**, № 6, 499—502 (нем.; рез. франц., англ., русск.).—Критически рассматривается распространенный в настоящее время взгляд о необходимости замены алкилбензолсульфонатов (I) (в частности, тетрапропиленбензолсульфоната) другими синтетич. детергентами, ввиду трудности их биохим. окисления I и вызываемого ими сильного вспенивания воды. Л. Купперберг

6И267. **Биологическая очистка водоемов.** Жадин В. И. «Вестн. АН СССР», 1960, № 6, 61—64.—Приведены примеры биологич. загрязнения (развитие водорослей) и самоочищения. Ставится вопрос о практич. использовании этих процессов. М. Лапшин

6И268. **Санитарная охрана водоемов от загрязнения сточными водами кожевенных заводов.** Найштейн С. Я., Петров Ю. Л., Коровицкий А. А., Бобок Т. Е. «Врачебн. дело», 1960, № 6, 623—628.—Характеристика СВ (в *мг/л*): ГДП 1000—4000; $БПК_5$ 290—6800; окисляемость 360—4750; плотный остаток 2877—10 980; $Cr^{3+}$ 5,8—58,5; фенолы 21,6—50. Потребное разбавление СВ в водоемах и водотоках, определенное по отдельным показателям: окраска 1 : 120—1 : 310; запах 1 : 120—1 : 350; $БПК_5$ 1 : 1000; ГДП 1 : 10 000; хром 1 : 65; токсичное действие на теплокровных животных $>$ 1 : 1000. Сброс неочищ. СВ может быть допущен при разбавлении 1 : 10 000, а при наличии фенолов 1 : 30 000. При невозможности достичь такого разбавления необходима биохим. очистка СВ. О. Болотина

6И269. **Проблемы сброса сточных вод и качества подземных вод.** Rorabaugh Matthew I. Problems of waste disposal and ground water quality. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, **52**, № 8, 979—982 (англ.).—Рассмотрены перспективы ближайшего будущего. М. Л.

6И270. **Сапробность Дуная и прогноз качества его воды (для водохозяйственных целей).** Hanuška Ladislav. Saprobiológia Dunaja a prognóza pre vodné diela. «Vodní hospod.», 1960, № 9, 408—410 (словацк.)

6И271. **Воды, пригодные для промышленного использования в Конго.** Delvaux E. Les eaux d'usage industriel du Congo. «Termotecnica», 1960, **14**, № 9, 402—404 (франц.).—Краткий обзор. М. Л.

6И272. **Расширение водоснабжения г. Гудзона (шт. Нью-Йорк, США).** Harding Howard. Old + + New = more water for Hudson. «Water Works Engng», 1960, **113**, № 7, 640, 655 (англ.).—Для повышения производительности водопроводной станции сооружены 6 диатомитовых фильтров (площадь 22 *м*², пропускная способность 7500 *м*³/*сутки*). На фильтры наносят Celite-545 (I), а поверх его — диатомит Hyflo (II). За сутки расходуется 67 *кг* II и 90 *кг* I. Длительность фильтроцикла 24 часа. Промывка и загрузка 10 мин. Л. Фальковская

6И273. **Водоснабжение г. Декейтер (шт. Алабама, США).** Gilmore W. H. Decatur, Alabama's water system. «Water and Sewage Works», 1960, **107**, № 7, 253—255 (англ.).—Краткий обзор развития водоснабжения города с 1889 г., когда была построена первая фильтровальная станция, до 1959 г., когда производительность водопровода была доведена до 45 000 *м*³/*сутки*. Л. Фальковская

6И274. **Применение полифосфатов для образования защитного кальцитного покрытия.** McCauley Robert F. Use of polyphosphates for developing protective calcite coatings. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, **52**, № 6, 721—734 (англ.).—Рекомендуется следующий режим образования на поверхности труб защитной пленки кальцита: а) при пересыщении $CaCO_3$ на 0,1 *мг-экв/л* скорость движения воды 2,4—4 *м/сек*; б) при пересыщении 1,2 *мг-экв/л* скорость 0,45 *м/сек*. При неконтролируемом пропуске воды по трубам могут образовываться рыхлые отложения кальцита. При введении в воду, пересыщенную $CaCO_3$, 0,5—1,5 *мг/л* полифосфата натрия скорость образования пленки снижается, но она получается более гладкой и плотной (рекомендуемая скорость течения ~0,9 *м/сек*). В. Клячко

6И275. **Прогресс в использовании реагентов на водопроводной станции в Чикаго.** Gullans Oscar. Progress in chemical handling and feeding at Chicago. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, **52**, № 7, 847—851 (англ.).—Приведены результаты эксперим. работ, проведенных на Южной станции, по использованию активного угля, р-ров сульфата алюминия, сульфата железа, кремнефтористоводородной к-ты, фторосиликата натрия, извести и аммиака. Даны рекомендации по защитным покрытиям баков для реагентов. Л. Фальковская

6И276. **Механическая обработка воды.** Batel Wilhelm, Werner Siegfried. Mechanische Flüssigkeitsabtrennung. «VDI-Zeitschrift», 1960, **102**, № 28, 1339—1340 (нем., рез. англ.).—Краткий обзор по вопросам отстаивания, фильтрования, центрифугирования и применения циклонов. М. Л.

6И277. **Регенерация и повторное использование осадка гидроокиси алюминия в Тампа (шт. Флорида, США).** Roberts J. Moran, Roddy Charles P. Recovery and reuse of alum sludge at Tampa. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, **52**, № 7, 857—866 (англ.).—Приведены результаты сравнительных опытов по коагуляции воды торговым сульфатом алюминия и полученным путем обработки $H_2SO_4$ осадков гидроокиси алюминия, образующихся на станции. Дана схема установки для регенерации коагулянта. Л. Фальковская

6И278. **Рациональный отвод воды из горизонтальных отстойников.** Демура М. «Жил.-коммун. х-во», 1960, № 7, 16—13.—Исследования, проведенные на горизонтальном отстойнике Днепровского водопровода и на опытной полупроизводственной установке, показали возможность интенсификации работы отстойника путем секционного отбора осветленной воды с поверхности отстойника через дырчатые желоба. Восходящие скорости к желобам не должны превышать 0,25—0,3 *мм/сек*. Первый по ходу воды желоб следует располагать в средней части отстойника, последний — не ближе 10—12 *м* от выходного устройства. Расстояния между желобами должны быть $\geqslant$ 3 *м*. Л. Фальковская

6И279. **О расчете и конструировании осветлителей.** Васильченко М. П., Серебряков Н. Б. «Изв. высш. учебн. заведений. Стр-во и архитект.», 1960, № 3, 83—89.—При расчете и конструировании осветлителей для обеспечения стабильного эффекта осветления воды необходимо соблюдение следующих условий: 1) скорость восходящего потока в защитной зоне над взвешенным слоем не должна превышать скорость выпадения (в свободном объеме) частиц, выносимых из взвешенного слоя; 2) площадь осветлителя должна обеспечивать непрерывное осаждение всего поступающего избыточного осадка; 3) конструктивное оформление должно обеспечивать оптимальные условия для протекания технологич. процессов. Л. Фальковская

**6И280. Опыты по дезактивации радиоактивных вод. Часть 2.** Hirose Korokuro, Tokuhira Atsushi, Kadoya Shozo, Horioka Masakazu, «Соrо сикэнсё пэмпо, Annual Rept Engng Res. Inst. Fac. Engng, Univ. Tokyo», 1960, **18**, № 2, 82—85 (японск.; рез. англ.).—Приведены результаты определения обменной емкости (в *мг-экв* на 100 *г*) в статич. условиях некоторых природных и подвергнутых обработке минералов: Syoseinendo 46,4; Hakudo A 31,8; Hakudo B 30,7; Ooyaishi 116,5; Zeolite A 70,8; Zeolite B 151,6; вермикулит 46,3; Vermix 60, 61,8. При фильтровании через те же сорбенты р-ров, содержащих $P^{32}$, $Sr^{89}$, $J^{131}$ или смесь продуктов деления, достигнуто следующее снижение (в %) активности (исходная 3000—4000 распадов в 1 мин. в 1 *мл*): Syoseinendo соответственно: 0—5; 90—99; 0; 60—75; Hakudo A: 99—100; 90—95; 60—65; 90—98; Hakudo B: 97—100; 97—100; 35—50; 90—98; Ooyaishi: 5—25; 65—85; 0—20; 45—55; Zeolite A: 50—60; 97—99; 0—25; 75—85; Zeolite B: 35—70; 87—94; 0—5; 75—85; вермикулит: 35—60; 85—95; 0—15; 80—85; Vermix 60: 50—70; 98—99; 5—25; 85—90. Фильтрование проводилось на колонке диам. 2,5 *см* при высоте слоя 25 *см*; скорость фильтрования 0,13—2,20 *мл/мин*. Часть 1 см. РЖХим, 1960, № 21, 85219. М. Лапшин

**6И281. Малогабаритная установка для обезжелезнения воды.** Rudziński Bronisław. Małogabarytowe zamknięte odżelaziacze wody. «Przem. fermentacyjny», 1960, 4, № 1, 35—36 (польск.)

**6И282. Удаление из воды марганца окислением перманганатом калия.** Adams Reginald B. Manganese removal by oxidation with potassium permanganate. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, **52**, № 2, 219—228.—Вода реки Аллегейни содержит 0,5—4,0 *мг/л* (в среднем 1,2) растворенного Mn. На станции в Уилкинсбурге (шт. Пенсильвания, США) его удаляют, окисляя до $MnO_2$ введением $KMnO_4$ при предварительном хлорировании воды. Для достаточно быстрого окисления pH поддерживают в пределах 7,2—8,3. Для полного удаления Mn без предварительного хлорирования воды в нее нужно вводить 2,2 *мг/л* $KMnO_4$. При предварительном хлорировании воды дозой, обеспечивающей конц-ию свободного $Cl_2$ 12 *мг/л*, удаление Mn происходит без введения $KMnO_4$. При конц-ии 4 *мг/л* свободного $Cl_2$ нужно вводить 0,6 *мг/л* $KMnO_4$. Добавки при коагуляции полиэлектролита HCA-18 (I) или активированной кремнекислоты (II) увеличивают длительность фильтроцикла с 60 до 67—73 час., удаление Mn повышается с 89,4 до 91,6%. II дает лучшие результаты, чем I. В. Клячко

**6И283. Лабораторная установка для постановки опытов по реагентному умягчению воды.** Szymańska Irena. Zestaw umożliwiający prowadzenie w warunkach laboratoryjnych niektórych badań z dziedziny zmiększania wody. «Przegl. kolejowy», 1960, **12**, № 9, 354—356 (польск.)

**6И284. Опреснение соленой воды во фляге ионитами.** Штанников Е. В. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 402—404.—Для получения небольших кол-в пресной питьевой воды из солоноватой предлагается обрабатывать последнюю перед употреблением смесью Н-катионита и ОН-анионита. Исследования, проведенные с ионитами КУ-2 и ЭДЭ-10П, показали, что для опреснения 1 *л* воды с солесодержанием 5—6 *г/л* требуется 24—25 *г* каждого из ионитов. Применяемые иониты должны быть предварительно обработаны к-той для удаления примесей (исходные продукты синтеза), ухудшающих органолептич. свойства воды, и отрегенерированы. Обработку воды предлагается осуществлять во фляге из полиэтилена емк. 0,5 *л*. Н. Субботина

**6И285. Старение анионитов под действием органических веществ.** Frisch Norman W., Kunin Robert. Organic fouling of anion-exchange resins. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, **52**, № 7, 875—887 (англ.).—В результате изучения работы лабор. Н-ОН-ионитных фильтров на искусств. р-рах, содержащих экстракты чая, торфа и лигнина, было установлено, что с увеличением конц-ии органич. в-в в исходном р-ре снижается уд. сопротивление обессоленной воды. Определение качества фильтрата Н-ОН-ионитного фильтра при работе на водопроводной и речной коагулированной воде показало, что органич. в-ва являются основной составляющей примесью обессоленной воды (0,72 *мг/л* при сухом остатке 0,91 *мг/л* и кремнесодержании 0,0086 *мг/л*). С целью изучения органич. в-в, сорбирующихся анионитом, были отобраны пробы отработанных р-ров NaCl от промывок промышленных анионитных фильтров 5—10%-ными р-рами NaCl. Эти пробы были обессолены фильтрованием через лабор. Н-ОН-ионитный фильтр, загруженный сильнокислотным катионитом и слабоосновным анионитом. В обессоленных пробах установлено наличие карбоновых к-т с pK ~3,7. Для выяснения эффекта поглощения органич. в-в различными ионитами обессоленные пробы фильтровались через лабор. фильтры, загруженные сильно- и слабокислотными Ca- и Pb-катионитами и сильноосновным Cl-анионитом. Наиболее глубокое удаление органич. в-в (на 99,5%) достигнуто на высокопористом анионите амберлите IRA-401. Опыты, проведенные на опытной обессоливающей установке, показали, что предварительное фильтрование воды через высокопористый сильноосновной Cl-анионит обеспечивает повышение уд. сопротивления фильтрата Н-ОН-ионитных фильтров. Предотвратить старение анионитов можно тремя путями: 1) максим. снижением конц-ии органич. в-в в обрабатываемой воде (применение коагуляции, хлорирования, фильтрования через активный уголь, активированную окись алюминия, сильноосновные Cl-аниониты); 2) применением высокопористых анионитов; 3) осуществлением частых промывок анионитных фильтров подогретым р-ром NaCl (5%-ный). Применение систематич. промывок щел. р-ром гипохлорита натрия не рекомендуется. Выбор мероприятий, способствующих увеличению срока службы сильноосновных анионитов, должен производиться с учетом качества воды источника водоснабжения. Н. Субботина

**6И286. Три метода обескремнивания воды.** Applebaum S. B. Three methods of silica removal. «South. Power and Ind.», 1960, **78**, № 8, 34—39 (англ.).—При подготовке добавочной воды для котлов находят применение следующие методы обескремнивания: 1) горячее известкование (остаточное кремнесодержание 0,5—1,0 *мг/л*); 2) ОН-анионирование после стадии Na-катионирования (остаточное кремнесодержание 0,1—0,5 *мг/л*); 3) ОН-анионирование после стадии Н-катионирования (остаточное кремнесодержание 0,01—0,02 *мг/л*). Выбор способа обескремнивания для котлов давл. 70—105 *ат* определяется технико-экономич. соображениями. Для котлов давл. 105—140 *ат* обескремнивание обычно сочетают с ионитным обессоливанием, напр. по схеме: Н-катионирование — вакуумная деаэрация — ОН-анионирование; при повышенной конц-ии в исходной воде $Cl^-$ и $SO_4^{2-}$ применяют трехступенчатую схему: Н-катионирование — ОН-анионирование (анионит слабоосновной) — деаэрация — ОН-анионирование (анионит сильноосновной). Для котлов давл. 140 *ат* двухступенчатую схему дополняют обычно стадией совместного Н-ОН-ионирования. Вода, обработанная по этой схеме, характеризуется следующими показателями: $SiO_2$ 0,01—0,02 *мг/л*; солесодержание 0,05—0,25 *мг/л*, электропроводность 0,125—0,63 *µом*$^{-1}$. От применения совместного Н-ОН-ионирования в качестве первой ступени ионирования отказываются (даже при обработке водопроводной воды) ввиду отрицательного влияния на сильноосновной анионит органич. примесей. Обессоливание и

обескремнивание турбинного конденсата (для котлов сверхвысокого и закритич. давления) осуществляют совместным H-OH-ионированием с предварительным удалением из воды продуктов коррозии на целлюлозных фильтрах. Очистку конденсата производят со скоростями фильтрования ~90 *м/час*. Н. Субботина

**6И287. Контроль за дозировкой полифосфатов при стабилизационной обработке воды.** L u c a s E. G. Metering phosphate requires accurate threshold treatment. «Water and Sewage Works», 1960, **107**, № 6, 251—252 (англ.).—Введение стабилизационной обработки воды требует постепенного увеличения дозы полифосфатов (I) в начальный период. С этой целью на водопроводной станции Форт-Блисс (шт. Техас, США) первоначальная доза I была принята 0,2 *мг/л*, которая увеличивалась через каждые 30 суток на 50%, пока не достигла 2 *мг/л*. Приведены схемы установки для автоматич. контроля дозы I. Л. Фальковская

**6И288. О селективном уносе солей с водяным паром.** V i l í m J i ř í, H o c h L a d i s l a v. Přehled názorů na znečišťování páry selektivním únosem solí. «Energetika» (ČSR), 1960, **10**, № 10, 516—521 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Систематизированный обзор. М. Л.

**6И289. Удаление отложений кремнекислоты с лопаток паровых турбин щелочной промывкой.** A k s a n G a b r i e l. Odkrzemianie łopatek turbiny parawej metoda ługowa, «Energ. przemysł.», 1960, **8**, № 7, 237—240 (польск.).—Приведены: микрофотографии отложений; результаты опытов по удалению их при щел. промывке (9—10%-ный р-р NaOH; т-ра 102—160°; время обработки 4 часа). М. Л.

**6И290. Обеспечение нормального питания паровых котлов низкого давления пара котельных сахзаводов старой базы, локомобилей и паровозов.** Д у н а е в П. Т. «Тр. групповых лабор. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти». Киев, 1959, 156—167.—Указан ряд мероприятий по организации водн. хозяйства и эксплуатации котлов. Для подготовки добавочной воды рекомендуется совместное $NH_4$-Na-катионирование или Na-катионирование. Описаны 4 схемы: 1) 1 катионитный фильтр и 1 солерастворитель, используемый для предварительного осветления воды (рекомендуется при конц-ии ГДП <20 *мг/л*); 2) 1 катионитный и 1 механич. фильтр, выполняющий также и функции солерастворителя (рекомендуется при конц-ии ГДП >20 *мг/л*); обе схемы предназначены для локомобилей; 3) 1 катионитный, 1 механич. фильтр и 1 солерастворитель (рекомендуется для котельных при паропроизводительности <20 *т/час*, при жесткости воды >4 *мг-экв/л*); 4) то же, но с 2 катионитными фильтрами (рекомендуется для котельных при паропроизводительности >20 *т/час* при той же жесткости воды). Для защиты от коррозии рекомендуется внутрикотловая дегазация воды или установка термич. деаэратора на питательном баке. А. Мамет

**6И291. Кондиционирование охлаждающей воды в нефтехимической промышленности.** D e l G r a n d e S e r g i o. Condizionamento dell'acqua di raffreddamento in un impianto pertolchimico. «Termotecnica», 1960, **14**, № 9, 421—421 (итал.).—Приведены общие соображения. М. Л.

**6И292. Затруднения при нагнетании в нефтескважины смеси различных вод.** C a s e L. C. Watch those mixed injection waters. «Oil and Gas J.», 1960, **58**, № 32, 92—95 (англ.).—Рассмотрены процессы образования труднорастворимых соединений, вызывающие закупорку труб, сеток, фильтров и самой нефтяной формации. Наиболее часто образуются отложения, содержащие $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $CaCO_3$, FeS и окислы Fe, условия образования которых разбираются. А. Мамет

**6И293. Расчет остаточной концентрации грубодисперсных примесей воды при фильтровании части ее потока.** H ä g e l e W. Die mathematische Bestimmung des sich ergebenden Feststoffrestgehaltes bei Teilstromfiltrationen. «Wasser, Luft und Betrieb», 1960, **4**, № 9, 246—247 (нем.; рез. англ., франц.).—Для расчета конц-ии ГДП в циркуляционной воде в условиях фильтрования байпассного потока выведена ф-ла: $f = f_e + (f_0 - f_e)e^{-kt}$, где $f$ — конц-ия ГДП (*г/м³*) в циркуляционной воде к моменту времени $t$; $f_0$ — то же в начале фильтрования ($t = 0$); $f_e$ — то же при установившемся равновесии ($t = \infty$); $k$ — константа. Приведены примеры использования ф-лы. А. Мамет

**6И294. Белковые вещества в сточных водах и осадках.** J u r s í k F r a n i t š e k. Bílkoviny v odpadní vodě a kalu. «Vodní. hospod.», 1960, № 9, 390—392 (чешск.).—Приведены данные о содержании различных аминокислот в СВ, активном иле и сброженных осадках. М. Л.

**6И295. Исследование очистки сточных вод с применением коагулирования водным раствором хлорного железа.** О ж е р е л ь е в а М. Н. «Тр. Горьковск. инж.-строит. ин-та», 1959, вып. 31, 3—30.—Экспериментально показано, что при механич. очистке городских СВ с предварительным коагулированием $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ качество очищ. СВ является таким же, как и при неполной очистке в аэротенках. Способ имеет следующие преимущества: 1) отсутствие в составе очистной станции ряда дорогостоящих сооружений (аэротенки, вторичные отстойники, метантенки, компрессорная и котельная; уменьшение объема первичных отстойников в 2 раза); 2) значительное снижение эксплуатационных расходов (за счет снижения расхода электроэнергии). Основной недостаток способа — большое кол-во осадков (территория иловых площадок в 3 раза превышает их площадь, потребную при биохим. очистке). О. Болотина

**6И296. Снижение общей концентрации свободного хлора в воде при действии аминокислот.** S t a n k o v i č L' u d o v i t. Zmena odsahu vol'ného chlóru účinkom aminokyselín na chlórovú vodu. «Chem. zvesti», 1960, **14**, № 4, 275—281 (словацк.; рез. русск., нем.).—Исследовано взаимодействие 21 аминокислоты (I) (главным образом продуктов гидролиза белков) с водн. р-рами $Cl_2$ (время взаимодействия 1 мин. и 1 час.). Показано, что при эквивалентном соотношении I : $Cl_2$ = 1 : 2—1 : 3 свободный $Cl_2$ отсутствовал в р-ре большинства I. Считается, что разложение I хлором проходит через стадию образования хлораминов. М. Лапшин

**6И297. Обработка сточных вод, содержащих органические примеси, в аэрируемых прудах.** O' C o n n o r D o n a l d J., E c k e n f e l d e r W. W e s l e y J r. Treatment of organic wastes in aerated lagoons.— Discussion. Orford Harold E., «J. Water Pollution Control Federat.», 1960, **32**, № 4, 365—382 (англ.).—Исходя из зависимости вида: $E = 100\ kt/(1 + kt)$. ($E$ — эффективность снижения БПК в %; $t$ — время пребывания СВ в аэрируемых прудах (АП) в сутках; $k$ — константа скорости БПК), изложены методы расчета, позволяющие определить: время пребывания СВ в АП; объем АП; необходимое для окисления кол-во $O_2$; аэрационное оборудование. Результаты расчетов согласуются с опытными данными, полученными в лабор. и производственных условиях при исследовании окисления СВ бумажного и консервного з-дов. В дискуссии отмечается недоучет накопления ила в АП и вызываемое этим дополнительное потребление $O_2$. Г. Морошкин

**6И298. Окислительные пруды: экономичный способ очистки сточных вод.** S a l a z a r M o n t o y a R e n e. Lagunas de oxidación: tratamiento economico de aguas residuales. «Ingenieria y arquit.», 1960, **13**, № 151, 12—14 (исп.).—Описана работа окислительных прудов и дана характеристика эффективности очистки в них СВ. М. Л.

**6И299. Применение в биофильтрах насадок из пластмасс.** E g a n J o h n T., S a n d l i n M c D o w a-

in. Evaluation of plastic trickling filter media. «Industr. Wastes», 1960, **5**, № 4, 71—77 (англ.).—Описаны выпускаемые пром-стью насадки для биофильтров, изготовляемые из полистирола и полиэтилена. В результате исследований, проведенных в полупроизводственных условиях, установлено: 1) при нагрузках по $БПК_5 \leqslant 11$ *кг/м³* в сутки не наблюдается осложнений в эксплуатации; 2) при гидравлич. нагрузках 165 *м³/м²* в сутки, удаление $БПК_5$ может достигать 6 *кг/м³* в сутки. Насадки из пластмасс рекомендуются для биофильтров, очищающих СВ целлюлознобумажной пром-сти. О. Демидов

**6И300. Влияние поверхностноактивных веществ на аэрирование воды.** Mancy K. H., Okun D. A. Effects of surface active agents on bubble aeration. «J. Water Pollution Control Federat.», 1960, **32**, № 4, 351—364 (англ.).—Исследование проводилось на лабор. установке, состоящей из цилиндра с водой, в которую через капилляр подавался воздух. Конц-ия поверхностноактивного в-ва — Na-соли диоктилсульфоянтарной к-ты (I) (по своим свойствам близкой к алкилбензолсульфокислотам) изменялась 0—640 *мг/л*. Т-ра (25°) и высота столба жидкости в цилиндре поддерживались постоянными. Конц-ия растворенного $O_2$ замерялась полярографически. Объем пузырьков воздуха, скорость их подъема и скорость образования фиксировались фотографич. методом. Установлено, что при постоянном расходе воздуха (1,2 *см³/мин*) увеличение конц-ии I 0—20 *мг/л* резко снижает коэфф. газопереноса (КГ) с 1,87 до 0,74 *см/мин*; поверхностное натяжение (ПН) при этом падает с 71 до 45,6 *эрг/см²*. Дальнейшее повышение конц-ии I до 640 *мг/л* практически не изменяет КГ (ПН снижается при этом до 27 *эрг/см²*). С повышением конц-ии I 0—640 *мг/л* объем пузырьков воздуха постепенно уменьшается (по затухающей кривой) с $7{,}2 \cdot 10^{-3}$ до $2{,}61 \cdot 10^{-3}$ *см³*, скорость образования снижается (по аналогичной кривой) с 0,376 до 0,147 *сек*. Авторы объясняют снижение КГ при 20 *мг/л* I образованием на поверхности раздела: газ — жидкость мономолекулярного слоя ориентированных молекул I, препятствующего диффузии газа. Г. Морошкин

**6И301. Новая станция очистки сточных вод в г. Бивилле (шт. Техас, США).** Weber L. E. Navy housing project. Prompts sewage treatment plant construction. «Public Works», 1960, **91**, № 9, 106—108 (англ.).—Краткое описание. М. Л.

**6И302. Станция очистки сточных вод г. Хайфа (Израиль).** Erlich A. Modern high-rate filters for ancient Haifa, Israel. «Wastes Engng», 1960, **31**, № 6, 316—318, 323 (англ.).—Описана строящаяся станция производительностью (1-я очередь) 29 000 *м³/сутки*. Основные сооружения: песколовка, преаэратор, первичные отстойники, высоконагружаемые биофильтры первой и второй ступени (работа с рециркуляцией), вторичные отстойники, хлораторная, метантенки первой и второй ступени, иловые площадки. Характеристика СВ: $БПК_5$ 700 *мг/л*; ГДП 600 *мг/л*; ожидается снижение их на 90%. Очищенная СВ будет использована для ирригации. М. Лапшин

**6И303. Использование шлака, золы и других отходов для обезвреживания производственных сточных вод.** Buliček Jaroslav. Využití škváry, popelu a jiného materiálu k zneškodnění odpadních vod. «Vodní hospod.», 1960, № 9, 388—390 (чешск.).—Приведены примеры, заимствованные из практики. Указаны возможные области применения. М. Л.

**6И304. Исследование процесса окисления цианидов в промышленных сточных водах под действием хлора.** Ван Чунь-линь. «Хуасюэ тунбао». Huaxue tongbao», 1960, № 7, 37—38 (кит.).—Исследованы факторы, влияющие на течение процесса (доза Cl, pH, т-ра). М. Л.

**6И305. Регенерация хрома из сточных вод металлообрабатывающей промышленности.** Kapitańczyk Kazimierz, Kurzawa Zbigniew. W Sprawie regeneracji chromu ze scieków przemyslu metalowego, «Prace Komis. nauk. podstawow. stosow. Poznań. towarz. przyjaciół nauk», 1960, **1**, № 2, 9 s., il. (польск.; рез. англ.).—Разработан способ выделения Cr, Cu и Zn из СВ от пассивирования медных сплавов (характеристика СВ: pH 4—6; Cr (VI) 143—208 *мг/л*; $Cu^{2+}$ 32—53 *мг/л*; $Zn^{2+}$ 11,4—15,2 *мг/л*; сухой остаток 992—1307 *мг/л*). Cr (VI) восстанавливают $SO_2$ и осаждают $Cr(OH)_3$ известью или $Na_2CO_3$. $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ выделяют в виде карбонатов. М. Лапшин

**6И306. Станция для совместной очистки производственных сточных вод с бытовыми сточными водами, образующимися на заводе роликоподшипников Link-Belt.** Geyer Larry C. Industry solves its own sewage and process wastes treatment problem. «Wastes Engng», 1960, **31**, № 9, 508—510 (англ.).—Ввиду отдаленности от крупных населенных пунктов, к канализационной системе которых могли бы быть присоединены СВ, на з-де осуществлена их самостоятельная очистка. Промышленные СВ (расход 115—230 *м³/сутки*; pH 6,8—12,0; основные примеси: мыла, синтетич. детергенты, различные масла, р-рители, ингибиторы коррозии, фосфорная к-та, нитрат натрия) поступают в сборник и из него подаются в периодически действующие реакторы (Р), оборудованные мешалками и приспособлением для снятия масел (имеются 3 Р; емкость каждого 125 *м³*). После отстаивания и удаления масел СВ нейтрализуют $H_2SO_4$ или $Na_2CO_3$ и $Ca(OH)_2$ и коагулируют $Al_2(SO_4)_3$ (45 *кг*). После образования хлопьев добавляют полиэлектролит, перемешивают 30—45 мин. и оставляют отстаиваться. Осветленные промышленные СВ направляют в сборник, из которого они равномерно поступают в сеть бытовой канализации, собирающей СВ от заводских уборных, кафетерия и т. п. Общий сток проходит первичный отстойник (время пребывания 1,4 часа), 2 последовательных биофильтра (глубина ~1 *м*, диам. 9 *м*), работающих с рециркуляцией, вторичный отстойник (время пребывания 2,45 часа) и песчаные фильтры периодич. действия. После хлорирования (конц-ия остаточного $Cl_2$ 0,4—0,6 *мг/л*, pH 6,0—7,5) СВ сбрасывают. Осадок сбраживается. М. Лапшин

**6И307. Станция для совместной очистки производственных и бытовых сточных вод.** Geyer Larry C. Plant in rural location treats both wastes and sewage. «Plant Mainten. and Engng», 1960, **22**, № 2, 40—43 (англ.).—См. реф. 6И306. М. Л.

**6И308. Очистка сточных вод от производства металлорганических соединений.** Meinhold Ted F., Mandell Arthur A. Organometallic plant waste purer than river water. «Chem. Process. (USA)», 1960, **23**, № 7, 41 (англ.).—Кратко описана установка для очистки СВ (~55 *м³* в сутки), осуществляемой путем затопленного сжигания газа. Т-ра СВ поднимается до ~100° и при этом происходит полное сгорание органич. примесей. Очищ. СВ разбавляются 900-кратным кол-вом охлаждающих вод и сбрасываются в р. Огайо. Сбрасываемые воды являются более чистыми, чем вода реки. М. Лапшин

**6И309. Возможность использования существующих типов сооружений при очистке сточных вод бумажной промышленности.** Csépai Ludwig. Anwendungsmöglichkeiten der allgemeinen Abwassertechnik bei der Stoffaufbereitung und Abwasserreinigung der Zellstoffindustrie. «WO-Maschinenfunk», 1960, **11**, № 8, 1—3, 6 (нем.).—Показана возможность использования обычных, применяемых в настоящее время сооружений для очистки СВ бумажной пром-сти. Приведены описания конструкций песколовок, отстойников, флотационных ловушек и аэротенков производительностью до 90 000 *м³/сутки*. О. Демидов

**6И310. Сточные воды от производства сульфитцеллюлозы.** Bárta J. Odpadni vody z výroby sulfitové ce-

lulózy, «Vodní hospod.», 1960, № 7, 302—306 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Приведены данные о расходе СВ и о кол-ве сбрасываемых с ними примесей (ГДП, минер., органич.) по различным з-дам, о существующих системах очистки и о влиянии сбрасываемых СВ на качество воды рек. М. Лапшин

6И311. **Сточные воды от производства сульфит-целлюлозы.** Boško K. Odpadové vody z výroby sulfitovej celulózy. «Vodní hospod.», 1960, № 7, 306—308 (словацк.; рез. русск., нем., англ.).—Приведены технологич. характеристики (БПК, константа БПК) некоторых примесей СВ и указан сброс их на 1 *т* вырабатываемой целлюлозы при различных способах очистки СВ. М. Л.

6И312. **Физико-химическая и биохимическая очистка разведенных сульфитных щелоков.** Brebíon G. Epuration physico-chimique et biologique d'eaux residuaires diluées bisulfitiques. «Bull. trimestr. CEBEDEAU», 1960, № 48, 143—147 (франц.).—Приведены результаты опытов, выполненных на лабор. установках различных типов. При исходной окисляемости (цериметрич.) 3,4—6,5 *г/л* достигнуто снижение ее на 24—50%; конц-ия сахаров (исходная 1,4—2,2 *г/л*) снижалась на 50—93%. Н. Ваксберг

6И313. **Вода в производстве лигнина и медицинской ваты.** Nosek Jaromír, Tuček Arnošt. Voda při výrobě buničité a sanitní vaty. «Vodní hospod.», 1960, № 8, 346—347 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Указана схема использования воды и расход ее по отдельным операциям. Приведен состав СВ и опытные данные по очистке их вакуумфильтрованием и коагулированием $FeSO_4$ совместно с $Ca(OH)_2$. М. Лапшин

6И314. **Хроматографическое исследование растворенных органических веществ, содержащихся в отстоенных сточных водах сахарных заводов.** Leclerc Ed., Edeline F. Etude chromotographique des substances organiques dissoutes dans les eaux décantées. «Bull. mens. Centre belge étude et docum. eaux», 1960, № 114—115, 201—203 (франц.).—Проведено хроматографич. исследование органич. примесей, содержащихся в СВ от промывки свеклы (по 4 з-дам). Из числа сахаров выделены сахароза, глюкоза и фруктоза. В СВ одного из з-дов, не применяющего хлорирования и известкования, сахароза полностью гидролизована; помимо фруктозы и глюкозы, в этих СВ находится, по-видимому, рамноза. В результате усиления гидролиза в СВ этого з-да повышена также конц-ия аминокислот и аминов. Из жирных к-т идентифицированы уксусная, масляная, пировиноградная. Изолированы алифатич. амины с числом атомов $C \leqslant 5$: амиламин (преобладает), этаноламин, аллиламин. Из аминокислот преобладают аланин, серин, глутаминовая к-та, глицин. Н. Ваксберг

6И315. **Очистка транспортерно-моечных вод на сахарных заводах.** Gebler Jaroslav. Čistění plavicích vod v dekanterech. «Listy curkovyrn.», 1960, 76, № 8, 180—185 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—В результате отстаивания СВ достигнуто удаление ГДП на ~87%; вода после отстойника направлялась на повторное использование. По резюме автора

6И316. **Снижение загрязнения рек в результате выделения побочных продуктов из сточных вод ферментационной промышленности.** Boruff C. S. By-product recovery pollution control measure in the fermentation industry. «Chem. Engng Progr.», 1959, 55, № 11, 82—86 (англ.).—Показана (на основании примеров, заимствованных из практики) возможность уменьшения на $\leqslant 90\%$ затрязнения СВ спирто-водочной, пивоваренной, винодельческой пром-сти и про-из-ва антибиотиков. М. Лапшин

6И317. **Анаэробное сбраживание сточных вод от производства спирта.** Исин Сётё. «Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc.», 1959, **17**, № 11, 517—520 (японск.)

6И318. **Очистка сточных вод установок для дистилляции вин.** Soeiro Joaquim Soares, Linhares de Lima Antonio. Traitement des effluents des installations industrielles de distillation du vin. «Bull. trimestr. CEBEDEAU», 1960, № 48, 149—152 (франц.).—СВ характеризуются следующими показателями: pH 3,5; ГДП 398,5 *мг/л*; растворенные в-ва 26 852 *мг/л* (из них органич. 24104); окисляемость 10 848 *мг/л* O; БПК 24 000 *мг/л*; винная к-та 750 *мг/л*. Предложена следующая схема очистки СВ; разбавление охлаждающими водами, отстаивание, обработка известью (10 *кг* на 1 $м^3$), отстаивание, нейтр-ция HCl, биофильтры (нагрузка 1,250 $м^3$ на 1 $м^3$ в сутки), вторичные отстойники. М. Лапшин

6И319. **Сточные воды от производства водки из выжимок.** Pimentel Eduardo Serpa. Effluents de la fabrication de l'eau-de-vie de marc. «Bull. trimestr. CEBEDEAU», 1960, № 48, 152—153 (франц.).—Количество образующихся СВ незначительно. Очистка их (в случае надобности) может быть осуществлена аналогично очистке СВ от дистилляции вин (см. реф. 6И318). М. Лапшин

6И320. **Вакуум-фильтрование сброженного осадка.** Brown James M. Vacuum filtration of digested sludge. «Water and Sewage Works», 1960, **107**, № 5, 193—196 (англ.).—На станции очистки бытовых СВ в Нью-Рошелл (шт. Нью-Йорк, США) на каждые **1000** $м^3$ СВ образуется 2,7 $м^3$ сырого осадка, содержащего 2,6—4,0 вес.% сухого в-ва. Осадок сбраживается в течение 40 суток в двухступенных метантенках; бикарбонатная щелочность сброженного осадка, в зависимости от содержания сухого в-ва в сыром осадке, составляет 30—42 *мг-экв/л* (при щелочности 42 *мг-экв/л*, pH 6,9). Сброженный осадок, содержащий 8—12% сухого в-ва, подвергается коагуляции 10%-ным р-ром $FeCl_3$ и известью (дозы в процентах от сухого в-ва: $FeCl_3$, 3; CaO 7,4; время р-ции $\leqslant$ 15 мин.), после чего направляется для обезвоживания на барабанные вакуум-фильтры (диам. 2,43 *м*; длина 2,43 *м*; площадь фильтрования 18,6 $м^2$) производительностью 31,7—34,8 *кг/м²* в час. Установлено: 1) при дозах $FeCl_3$ (в %): 3; 4,9; 7,2, скорость фильтрования соответственно составляет (в *кг* сухого в-ва на 1 $м^2$): 30; 51; 53; поэтому увеличение дозы $FeCl_3$ с 4,9 до 7,2 считается не экономичным; 2) дозы реагентов увеличиваются с увеличением щелочности; 3) увеличение вакуума с 250 до 500 *мм* рт.ст. увеличивает производительность вакуум-фильтра всего на 12%. Обезвоженный осадок, содержащий 28—30% сухого в-ва, сжигается; экспуатационные затраты на сжигание составляют ~83% от затрат на обезвоживание. Г. М.

6И321. **Станция для совместной очистки сточных вод и твердых отбросов в Нью-Олбани (шт. Индиана, США).** Edlin Marion. A refuse-sewage treatment works, «Amer. City», 1960, **75**, № 8, 89—91 (англ.).—На станции очистки СВ поступают в 3 отстойника (время пребывания СВ 2,4 часа). Каждый отстойник оборудован 8 сборными V-образными лотками, имеющими по 100 V-образных водосливов. Осадок уплотняется на 2 вакуум-фильтрах до влажности 70% и подсушивается горячими газами мусоросжигательной станции до влажности 8%. Сухой кек вывозится на свалку или сжигается в печах станций, рассчитанных на 80 *т* в сутки. О. Демидов

6И322. **Единые методы анализа воды, сточных вод и осадков, принятые в ФРГ. Физические, химические и бактериологические исследования. Изд. 3-е, полностью перераб. Выпуск 1.** Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. Physik., chem. und bakteriol. Verfahren. 3. völlig neubearb. Aufl. Lfg. 1. Weinheim-Bergstr., Verl. Chemie, 1960, 26.— DM. (нем.)

6И323. **Руководство по подготовке и химическому контролю воды для питания паровых котлов.** Negu-

lescu Lucian. Călăuza pentru tratarea şi controlul apei la cazanele de abur. Bucureşti, Inst. docum. techn., 1959, 125 p., il. (рум.)

6И324. **Предотвращение образования медных накипей в паровых котлах с многократной циркуляцией.** Кострикин Ю. М., Манькина Н. Н. (Гл. энерг. упр. при Госплане СССР. Гос. трест по организ. и рационализ. район. электр. ст. и сетей). М.— Л., Госэнергоиздат, 1960, 72 стр., илл.

---

6И325. **Дозирующее устройство, пригодное при химической обработке воды.** Klein Karl-Heinz. Dosiervorrichtung, insbesondere für Zwecke der chemischen Wasseraufbereitung. Пат. ФРГ 1064921, 25.02.60.—Описана конструкция дозатора для добавления к воде растворимых твердых реагентов. На крышке корпуса (из нержавеющей стали) дозатора имеются загрузочный штуцер и смотровое стекло. Сквозь корпус дозатора проходят 2 трубы, заглушенные с одного конца; открытые концы труб служат для подвода и отвода обрабатываемой воды. На части длины труб (расположенной внутри корпуса дозатора) имеются отверстия или щели, через которые в дозатор входит вода и выходит р-р реагента. А. Мамет

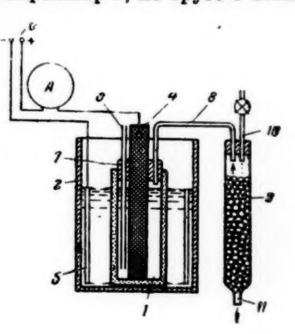
6И326. **Устройство для дозирования растворимого твердого вещества в проточную воду или другие жидкости.** Schönaich Friedrich. Vorrichtung für die Eindosierung löslicher Feststoffe in strömendes Wasser oder andere Flüssigkeiten. [Joh. A. Benckiser G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 1064481, 11.02.60.—На трубопроводе воды устанавливается цилиндрич. сосуд, в котором помещается корзина с дозируемым твердым (кусковым) реагентом; отбортованный верхний край корзины зажимается крышкой сосуда (при помощи болтов или струбцинки). Размеры дозировки можно изменять, передвигая по высоте корзины надетую на нее снаружи гильзу, т. е. меняя поверхность реагента, с которой соприкасается протекающая через сосуд вода. А. Мамет

6И327. **Установка для предварительной обработки воды.** Цуда Кидзиро. [Цудасики помму сэйсакудзё]. Японск. пат. 2591, 19.03.60. — Установка представляет собой ряд вертикальных отстойных камер, по которым турбулентным потоком протекает вода. Оседающие ГДП передаются по трубе водой в другое отделение установки, в которой (при использовании труб с прорезями) вода поднимается вверх, а ГДП собираются в приямок. В верхней части этого отделения вода собирается аналогичными трубами с прорезями и идет на дальнейшую очистку. М. Гусев

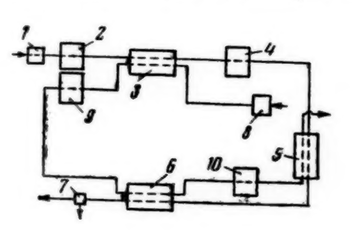
6И328. **Фильтровальная установка для очистки жидкостей, в частности воды.**—Filteranlage zum Reinigen von Flüssigkeit, besonders Wasser. [Gebrüder Sulzer, A.-G.]. Швейц. пат. 342202, 31.12.59.—Предложена конструкция осветлительного фильтра с ложным днищем, колпачки которого имеют длинные «хвостовики» — трубки, выступающие в нижнюю часть фильтра, под ложным днищем. На нижней части этих трубок имеется вертикальная щель или отверстие. Под днище подведены трубы для подачи сжатого воздуха, образующего под ложным днищем воздушную подушку. Даны различные варианты отвода воды (под днище и т. д.), вытесняемой из воздушного распределительного устройства, при подаче в него воздуха. При помощи такого устройства фильтрующий материал можно промывать и взрыхлять: только водой; только воздухом; водо-воздушной смесью. А. Мамет

6И329. **Установка для непрерывного фильтрования воды.** Арима Такаси. Японск. пат. 2344, 17.03.60.— Предложена установка типа вакуум-фильтра; в качестве фильтрующего материала применяется натуральное или искусств. волокно. Установка обладает большой производительностью. В результате фильтрования бактериальное загрязнение воды снижается на ~99%; удаление ГДП достигает ~100%. М. Гусев

6И330. **Установка для хлорирования воды с получением хлора электролитическим методом.** Кобаяси Кодзо. Японск. пат. 4888, 11.06.59.—В цилиндрич. сосуд *1*, помещенный в электролизер *2*, по трубе *3* заливают водн. р-р $MgCl_2$ с уд. в. 1,02. Угольный анод *4* и железный катод *5* присоединяют к источнику постоянного тока *6*. Хлор, образующийся в анодной камере, герметически закрытой крышкой *7*, отводят по трубке *8* в колонку *9* с насадкой из стеклянных бус. Вода, поступающая по трубе *10*, растворяет хлор и, выходя по трубе *11*, применяется для хлорирования. М. Гусев




6И331. **Метод и аппарат для получения чистой воды.** Schmerzler Lawrence J. Method and apparatus for extracting pure water. Пат. США 2902414, 1.09.59.—Предложен термич. способ получения чистой воды, осуществляемый по схеме, приведенной на рис. Поток теплого, сухого воздуха, подаваемый вентилятором *1*, проходит увлажнитель (У) *2* и далее через теплообменник (Т) *3*, У *4*, Т *5*, Т *6* и отделитель сконденсированных паров воды *7*. Навстречу первому потоку воздуха вентилятором *8* подается второй поток воздуха, который подогревает первый поток в *3*, охлаждается в *9* и *10*, охлаждая первый поток в *6* и *5*, вызывает в нем конденсацию паров воды. М. Лапшин




6И332. **Способ обессоливания воды путем ионного обмена с повторным использованием ионитов после регенерации и отмывки.** Höke Engelbert. Verfahren zur Vollentsalzung von Wasser durch Ionenaustausch unter Wiederverwendung der Austauscher nach Regenerierung und Waschung. [Maschinenbau-A.-G. Balcke]. Пат. ФРГ 1063986, 4.02.60.—Предложен следующий способ отмывки OH-анионитного фильтра обессоливающей установки, работающей по схеме: H-катионит — декарбонизатор — OH-анионит — буферный фильтр. OH-анионитный фильтр сначала отмывают H-катионированной водой до тех пор, пока щелочность фильтрата не снизится до 1 *мг-экв/л*. После этого фильтрат OH-анионитного фильтра начинают пропускать через буферный фильтр и декарбонизатор и снова на-

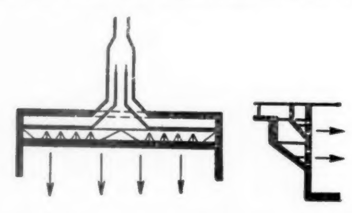
правляют его на промывку OH-анионитного фильтра. При этом достигается экономия ~60% H-катионированной воды по сравнению с обычным способом отмывки.

А. Мамет

6И333. **Процесс водообработки.** Pelcak Emil Jerry, Dornbush Albert C. Process water treatment. [American Gyanamid Co.]. Пат. США 2906595, 29.09.59.—Наличие сульфат-редуцирующих бактерий типа *Desulfovibrio* в засолоненных СВ (воды нефтяных месторождений, рудничные и т. п.) вызывает: 1) коррозию оборудования в результате использования бактериями водорода (образующегося при р-ции железа с водой) для перевода сульфата в сульфиды; 2) зарастание коммуникаций организмами и отложениями нерастворимых сульфидов тяжелых металлов, что не позволяет повторно использовать такие СВ. Для возможности оборота СВ, предложен метод подавления развития микроорганизмов, посредством обработки СВ производными гуанидина типа: (RR′N)C(=NH) (NR″R‴) или их солей: [(RR′N)C(=NH)(NR″R‴)]nX, где R — алкил с 8—18 атомами C; R′, R″, R‴ — то же или H; X — n-основная к-та; n — небольшое целое число. Реагент применяется в дозах 0,25—50 *мг/л*.

Г. Морошкин

6И334. **Устройство для протекания жидкости через отстойники, используемые в частности, при обработке сточных вод.**—Procédé et dispositif pour faire passer un liquide à travers des réservoirs ou des bassins, notamment pour l'épuration des eaux usées [Rudolf Lautrich]. Франц. пат. 1211423, 16.03.60.—Предложено распределительное устройство, представленное на рис. в плане и в разрезе. Аналогичное устройство может быть использовано и в радиальных отстойниках.



М. Лапшин

**См. также:** Анализ: $Na^+$ $K^+$ 6Д69; $Mg^{2+}$ 6Д81—6Д83; $Ca^{2+}$ 6Д86; $Al^{3+}$ 6Д96; Fe 6Д132, 6Д133; Zr 6Д112; $Cl^-$ 6Д169; $SO_4^{2-}$ 6Д163; $SiO_2$ 6Д151; $PO_4^{3-}$ 6Д155; $F^-$ 6Д167, 6Д168; $H_2S$ 6Д66; $CN^-$ 6Д66; $CS_2$ 6Д214; фенолы 6Д220; N органич. 6Д198. Свойства примесей: диспергирование $CaCO_3$ поверхностноактивными в-вами 6Б719; соосаждение $F^-$ с $BaSO_4$ 6В88; каталитич. окисление фенолов 6Б568. Иониты: восстановление окисленных анионитов 6Б704; синтез 6П197, 6П198; мембраны, синтез 6П193—6П196. Коррозия стали 6И199. Утилизация и удаление отходов: коксо-хим. з-дов 6М134; травильных р-ров 6И241; сульфитных щелоков 6П464, 6П529. Аппаратура и КИП: трубы из пластмасс 6И217, 6П15

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

6И335. **Техника безопасности на химических заводах.** Burroughs E. O., Jr. Safe housekeeping in chemical plants. «Safety Mainten.», 1960, **120**, № 2, 12—15, 23 (англ.).—Указано, что безопасность на промышленных предприятиях, в особенности на хим. з-дах, во многом зависит от правильного размещения оборудования, текущего ремонта аппаратуры, от регулярного контроля за противопожарными мероприятиями, от систематич. и хорошо организованной уборки помещений, безопасного хранения хим. в-в на складах, от точности выполнения производственных операций, от умелого обращения с инструментами и др. Большое значение имеет хорошая планировка цехов и предприятия.

Н. Шумская

6И336. **Изучение токсичности сероуглерода. Аппарат для затравки животных, создающий поток воздуха с контролируемой концентрацией $CS_2^{35}$.** Goto Sigeru, Kinosita Masahiro, Makno Saburo, Matuo Akira, Morioka Hirosi. «Родо кагаку, J. Sci. Labour.», 1959, **35**, № 11, 768—774 (японск.; рез. англ.).—Описана спец. установка для работы с радиоактивным газом. Ампула с $CS_2^{35}$ (I) впаяна в стеклянную трубку, соединяющуюся с прибором для отгонки и хранения I. При остаточном давл. $10^{-5}$ *мм* рт. ст. ампулу разбивают, пары I конденсируют в трубочке, погруженной в жидкий азот. Следующая часть аппарата, состоящая из двух бюреток Ван-Слайка, манометра и смесителя, служит для дозировки **I**. Затравочная камера представляет собой замкнутую систему, состоящую из резервуара емк. 69 *л*, насоса, серии трубок для контрольных определений конц-ии **I**, абсорбера для поглощения выдыхаемой животным углекислоты.

Л. Вагранская

6И337. **Об определении токсических веществ в промышленных выбросах.** Okusa Hiroshi. «Родо кагаку, J. Sci. Labour», 1959, **35**, № 11, 755—759 (японск.; рез. англ.).—Поставлена задача разработки стандартных методов анализа воздушной среды, отличающихся простотой, точностью, высокой чувствительностью и специфичностью. При установлении предельно допустимых конц-ий вредных в-в в воздухе необходимо одновременное исследование воздушной среды и биологич. материала (моча, кровь и т. д.), полученного от лиц, систематически подвергающихся воздействию токсич. в-в.

Л. Вагранская

6И338. **Вредные свойства фтора и его соединений.** Šejbl Jaroslav, Šejblová Svatava. Škodlivé vlastnosti fluoru a jeho sloučenin. «Sklář a keramik», 1960, 10, № 8, Příl., 33—37 (чешск.).—Кратко изложены токсич. свойства F и его соединений (HF (I), фтористоводородной к-ты (II), криолита (III), $H_2SiF_6$ и ее солей). Приведены предельно допустимые конц-ии по чехословацким нормам (в *мг/л*): **I** 0,001, **II** 0,001, **III** 0,001, $Na_2SiF_6$ 0,001, $SiF_4$ 0,001. Приведены меры первой помощи при отравлении F и его соединениями: вынос пострадавшего из отравленной атмосферы, покой, согревание, ингаляция паров аммиака, при попадании на кожу обмывание пораженного места водой и р-ром $FeCl_2$ или глюконата кальция. При попадании в желудочно-кишечный тракт — внутрь молоко или известковая вода, дальнейшее лечение в клинике. Для профилактики отравлений рекомендовано: герметизация и обеспыливание производственных процессов, усовершенствование вентиляции, оборудование местных отсосов, покрытие полов легко моющимися кислотоустойчивыми материалами, вынос пылящих производственных процессов в отдельные помещения, применение респираторов или масок, защитной одежды из искусств. волокна, защитных очков, щитков из плексигласа, фартуков, обуви, резиновых рукавиц и др.

Т. Бржевская

6И339. **Отравления аммиаком и их последствия с учетом новых случаев, описанных Г. Клависом.** Spiegelberg Ulrich. Ammoniakvergiftungen und ihre Folgen unter Berücksichtigung neuer Kasuistik von G. Klavis. Bemerkungen. «Arch. Toxikol.», 1960, **18**, № 2, 87 (нем.).—На основании данных литературы и собственных данных о поражении центральной нервной системы при отравлении аммиаком рекомендовано подвергать больных, перенесших тяжелое отравление аммиаком, серьезному нейро-психиатрич. обследованию. Библ. 2 назв.

Н. Соловьев

**6И340. Мероприятия по борьбе с загрязнением воздуха, проводимые в целлюлозной промышленности.** Hendrickson. Atmospheric improvement activities of the pulp industry. «Tappi», 1960, **43,** № 3, A193—A195 (англ.).—Приведена методика определения $SO_2$, $H_2S$ и др. сернистых соединений в воздухе. Для улавливания $Na_2SO_4$, уносимого с газами из цехов регенерации, целесообразно устанавливать дополнительно после электрофильтров скрубберы. Для устранения запахов рекомендуется пропускать черный щелок перед упариванием и сжиганием через башни с насадкой или продувать воздух для окисления сернистых соединений. Сдувочные газы из варочных котлов после отделения поддающейся конденсации фракции собираются в газгольдере и сжигаются в спец. топке или печи для обжига извести. А. Попов

**6И341. Токсичность гидрокарбонила кобальта при ингаляционном отравлении.** Palmes Edward D., Nelson Norton, Laskin Sidney, Kuschner Marvin. Inhalation toxicity of cobalt hydrocarbonyl. «Amer. Industr. Hyg. Assac. J.», 1959, **20,** № 6, 453—468 (англ.).—В эксперименте на белых крысах установлено, что $LC_{50}$ при 30-минутной экспозиции $CoH(CO)_4$ 185 *мг/м³* (по Co). У животных отмечены отек и кровоизлияния в легких, ателектазы, эмфизема, плеврит и др. изменения. При хронич. отравлении (716-часовая затравка в течение 3 месяцев при средней конц-ии 9 *мг/м³* по Co) на крысах, морских свинках и собаках показано поражение легких (образование узелков из пылевых клеток под плеврой и по всей ткани легкого), увеличение содержания гемоглобина в крови. Увеличение выделения Co с мочой отмечено только в первые 15 дней после начала хронич. затравки. Библ. 11 назв. Т. Бржевская

**6И342. Отравление свинцом — профессиональное заболевание.** Šejbl Jaroslav, Šejblová Svatava. Otrava olovem — nemoc z povolání. «Sklář a keramik», 1960, **10,** № 8, Příl., 37—40 (чешск.).—Причиной часто наблюдающихся в стекольной пром-сти случаев интоксикации Pb считают выделение Pb в воздухе при пересыпании, погрузке и разгрузке свинцового сырья, перемешивании стеклянной массы, манипуляциях с Pb-глазурью. Указаны симптомы острого и хронич. отравления Pb, меры первой помощи; молоко с яичными белками внутрь, промывание желудка, введение $CaNa_2$ ЕДТУ. Рекомендовано: герметизация и механизация производственных процессов, устройство эффективной вентиляции и местных отсосов, увлажнение сухого сырья, соблюдение правил личной гигиены (защитные маски, одежда, обувь, полоскание рта, тщательное мытье рук теплой водой с мылом после работы), частая стирка защитной одежды в спец. прачечных отдельно от нерабочей одежды, полноценное, богатое витамином C питание, проведение периодич. и профилактич. медицинских осмотров 2—4 раз в год. Противопоказаниями к работе с Pb являются туберкулез, заболевания почек, желудочно-кишечного тракта, крови, кроветворных органов. Запрещается принимать на работу с Pb женщин и юношей моложе 18 лет. Наивысшая допустимая конц-ия в воздухе рабочих помещений по чехословацким нормам 0,00005 *мг/л.* Т. Бржевская

**6И343. Методы исследования для установления свинцового отравления.** Popper Ludwig. Untersuchungsmethoden zur Feststellung der Bleivergiftung. «Sichere Arbeit», 1960, **13,** № 3, 23—27. Diskuss., 27 (нем.).—Считают, что при медицинском обследовании с целью выявления Pb-интоксикации необходимо обращать внимание на все симптомы, обусловленные воздействием Pb на организм. Подробно описаны: свинцовая кайма, свинцовый колорит, колики, невриты, артралгии, энцефалопатия, состояние почек, изменения кровяного давления, базофильная зернистость эритроцитов, порфиринурия, содержание Pb в крови и в моче (приведены методы лабор. определения); подчеркнута неспецифичность большинства симптомов, взятых в отдельности. С целью раннего выявления Pb-интоксикации предлагают 1 раз в 3 месяца определять содержание базофильно зернистых эритроцитов в крови и порфирина в моче, не реже 1 раза в год проводить измерение кровяного давления и общий анализ крови, в сомнительных случаях определять содержание Pb в крови и моче (указаны верхние границы нормы: для базофильно зернистых эритроцитов 1—2%; для Pb крови — 70—80 γ%, 100γ% свидетельствуют о массивности контакта, 150 γ% — о наличии отравления; для Pb мочи — цифры зависят от метода определения). К. Никонова

**6И344. Содержание свинца в воздухе на производстве аккумуляторов. II.** Mirnik Katarina. Analiza olova u atmosferi jedne tvornice akumulatora. II. «Arhiv hig. rada i toksikol.», 1959, **10,** № 3, 235—243 (сербохорв.; рез. англ.).—При санитарно-гигиенич. обследовании аккумуляторного з-да в воздухе рабочих помещений обнаружены высокие конц-ии Pb, в 10—200 раз превышающие предельно допустимую (0,15 *мг/м³* по югославским нормам). Только в 5% анализов обнаружены конц-ии Pb <0,2 *мг/м³*. Наиболее высокие конц-ии Pb в воздухе обнаружены в смесительном отделении и при сборке аккумуляторов (до 30 *мг/м³*). Рекомендовано: улучшение вентиляции, герметизация и механизация технологич. процесса, постоянный контроль за содержанием Pb в воздухе, проведение периодич. медицинских осмотров. Библ. 6 назв. Сообщение I см. Arh. hig. rada, 1951, **2,** № 19. Т. Бржевская

**6И345. Химические ожоги.** Lewis G. Kenneth. Chemical. burns. «Amer. J. Surg.», 1959, **98,** № 6, 928—937 (англ.).—Рассмотрен механизм действия едких хим. в-в при соприкосновении с тканями организма. Указано, что необратимые изменения наступают, если pH действующего в-ва <2,5 и >11,5. Считают ожоги щелочами более опасными, чем ожоги к-тами, ввиду стойкого соединения иона $OH^-$ с тканями и расширения области поражения с течением времени. Описана клинич. и патоморфологич. картина хим. ожогов кожи, глаз, слизистых оболочек полости носа, рта, глотки, пищевода, желудка. Приведены внешние признаки и др. симптомы ожога щавелевой и плавиковой к-тами, фенолом, хроматами, раздражающими газами, а также боевыми отравляющими в-вами, зажигательными смесями и др. Первая помощь при хим. ожогах заключается в удалении поражающего агента (растворение, нейтр-ция), напр., путем длительного орошения водой (до 12 час. при ожоге HF). Затем применяются смягчающие мази (при поражении слизистых оболочек), антибиотики, 2,3-димеркаптопропанол, кортикостероиды (подчеркнуто, что во избежание осложнений дозы кортизона или гидрокортизона должны постепенно уменьшаться). При ожогах очень сильными к-тами или щелочами показано оперативное иссечение некротизированной ткани. Библ. 35 назв. Т. Бржевская

**6И346. Осторожность при работе с ацетиленом.** Hejl Emil. Pozor při práci s acetylenem. «Bezpečn. a hyg. práce», 1960, **10,** № 8, 242—243 (чешск.).—Описаны несчастные случаи при несоблюдении правил техники безопасности при обращении с ацетиленом. Рекомендовано: строгое соблюдение правил техники безопасности, в частности запрещение применения открытого пламени, применение защитной одежды из материалов, исключающих возникновение искр и др. Т. Бржевская

**6И347. Переносимость органических соединений серы, используемых при кислой холодной химической завивке.** Borelli S., Haberstroh F. Die Verträglichkeit organischer Schwefelverbindungen der sauren Kaltdauerwelle. «Acta allergol.», 1960, **15,** № 2, 139—171 (нем.).—Описаны физ.-хим. и токсико-аллергич. свойства производных тиогликолевой к-ты, имеющих сла-

бокислую р-цию и используемых для холодной хим. завивки, а также клинич. картина поражения кожи парикмахеров этими в-вами. Приведены результаты исследования токсич. и аллергич. р-ций кожи у 207 человек. Сделан вывод, что щел. препараты обладают, в основном, токсич. действием, а кислые в равной степени токсич. и сенсибилизирующим; сенсибилизация возможна при однократном контакте, интервал от контакта до поражения наиболее часто составляет 3 месяца. Указывают на необходимость более подробного изучения новых препаратов с учетом токсич. и аллергич. свойств на животных с целью выявления и устранения причин вредного действия. Перечислены факторы, влияющие на всасывание в-в кожей (механич. раздражение, влажность кожи, р-ция и растворимость в-ва и др.). С целью предупреждения кожных поражений рекомендуют для завивки применять в-ва, плохо растворимые в жирах, а также использовать средства индивидуальной защиты (резиновые перчатки, жирные кремы). К. Никонова

6И348. **Пластмассы и эластомеры. Вопросы промышленной гигиены.** Lefaux René. Les matières plastiques et les élastomères. Problèmes d'hygiène industrielle. «Chim. europ.», 1960, 1, № 3, 43—48 (франц.; рез. англ., нем., исп.).—Указано, что наиболее токсичными являются следующие мономеры: акрилонитрил, стирол, хлоропрен, метилметакрилат, ацетонциангидрин, винилхлорид, бутадиен и др., а также вспомогательные в-ва: НСОН, фенол, диизоцианаты, порошкообразные перекись бензоила и фталевый ангидрид. Полимеры сами по себе почти безвредны, если не содержат мономеров или продуктов распада, образовавшихся в результате нагревания, действия света, $O_2$ или др. агентов. Известны случаи массового отравления продуктами распада политетрафторэтилена на з-дах США и Англии при чрезмерном нагревании его (до 350°). С точки зрения возникновения профессиональных дерматитов наиболее опасны некоторые р-рители (ароматич. и хлорированные углеводороды, кетоны, спирты, производные нефти и т. п.), мягчители (хлорированные нафталины и дифенилы, соли и эфиры азелаиновой к-ты, некоторые фталаты и др.), пигменты, краски, фенопласты, аминопласты, исходное сырье для изготовления полиэфиров, эпоксисмол, отвердители (полиамины и др.). Меры охраны труда включают рациональное распределение, автоматизацию и непрерывность рабочих процессов, кондиционирование воздуха, а также индивидуальные средства защиты (перчатки, защитные мази и др.). Ю. Марголина

6И349. **О дерматитах, вызываемых эпоксидными смолами, и защита от них.** Sonneck H. J. Über die Epoxydharzdermatitis und ihre Verhütung. «Technik», 1960, 15, № 8, 556—559 (нем.).—Приведены данные литературы об учащающемся возникновении дерматитов (Д) при контакте с эпоксидными смолами (ЭС). Иногда заболевание Д подобного происхождения имеют характер эпидемий. Распространению Д часто способствует неосторожное применение органич. р-рителей с целью удаления с поверхности кожи и с рабочего места остатков налипшей отвержденной ЭС. По мнению автора, ЭС обладают некоторыми раздражающими и хорошо выраженным сенсибилизирующим действиями, тогда как аминные отвердители (АО), наоборот, будучи сильными раздражителями, вызывают лишь слабую сенсибилизацию. Предложен ряд мероприятий для предупреждения дерматозов, возникающих вследствие контакта с ЭС и АО, в том числе беседы с рабочими, соблюдение правил личной гигиены, содержание в чистоте рабочего места, применение защитной одежды, перчаток и нарукавников и др. Н. Шумская

6И350. **Прогресс промышленной гигиены в связи с применением новой пасты для мытья рук.** Schulzen Herbert. Fortschrittliche Arbeits- und Betriebshygiene durch neuentwickette Handwaschpaste. «Maschinenmarkt», 1960, 66, № 72, 8—9 (нем.).—Считают, что моющие пасты, приготовленные из мыла, щелочи, песка и глицерина, при длительном применении могут принести вред здоровью работающих, так как они снижают защитные свойства кожи (обезжиривают, снижают кислотность, вызывают механич. повреждения), способствуют проникновению в организм возбудителей инфекционных заболеваний и потере работающими трудоспособности. Новый вид пасты, основой которого являются высококачественные синтетич. в-ва (производные белка), а носителем тонкая скандинавская березовая мука, лишен указанных недостатков. Паста обладает хорошими моющими свойствами, обладает антимикробным действием. Показано сравнительное влияние старых и новой паст на рост культуры стафилококка и возбудителя трихофитии. К. Никонова

6И351. **Сорта асбеста, их оптическое исследование и патогенное действие.** Schmidt K. G. Asbestsorten, ihre Untersuchung mit optischen Mitteln und ihre krankmachende Wirkung. «Staub», 1960, 20, № 6, 173—180 (нем.; рез. англ., франц.).—Приведены классификация асбеста (А), хим. состав и свойства кислото-щелочеи жароустойчивость, прочность, теплоизолирующие свойства и др.) различных сортов. Указывают, что сорт А сравнительно просто определяется с помощью поляризационного микроскопа с фазовым контрастом, для чего проводится определение собственной окраски образца, а также коэф. преломления, величины его по длине волокна и др. Приведены результаты микроскопич. исследования 11 образцов. На основании данных литературы о профессиональных заболеваниях легких у работающих с А, о патогенности А для животных и др., сделан вывод, что патогенным действием обладают кризотил, амозит и крокидолит, а также, по-видимому, тремолит и антофиллит. Поскольку точных данных об опасности других сортов нет, в настоящее время считают, что все А могут вызывать поражение легких. К. Никонова

6И352. **Новые приборы для защиты органов дыхания.** Paluszynski P. Neuartige Atemschutzgeräte «Silikattechnik», 1960, 11, № 1, 31—32 (нем.).—Описаны полнообзорный шлем (Ш) и полнообзорная маска (М), применяемые при работе с вредными в-вами. Подача воздуха под Ш 200 *л/мин*, под М — 150 *л/мин*. Вес приборов соответственно 450 и 390 *г*. Приборы могут подключаться к стационарным воздухоснабжающим линиям или питаться от ранцевой воздуходувки (вес 1900 *г*, производительностью 180 *л/мин*.). Приборы испытаны при работе с пылящими продуктами. Указано, что Ш не предназначен для пескоструйных работ. Н. Соловьи

6И353. **Мероприятия по оздоровлению труда при очистке дегидраторов водогрязеотделителей на установках первичной переработки нефти.** Струура Л. П., Воробьева Р. А. «Тр. Всес. н.-и. ин-т по техн. безопасн. и нефт. пром-сти», 1959, вып. 12, 85—91.—Основным мероприятием, улучшающим условия труда, является внедрение нового гидромеханич. способа очистки дегидраторов, исключающего пребывание рабочего внутри дегидратора. ВНИИТБ разработана конструкция переносимого шарнирного ствола, рисунок и описание которого приводятся. Наряду с этим необходимо улучшать качество подготовки дегидраторов к очистке. Наиболее эффективным методом дегазации дегидраторов является заполнение их водой. Рекомендуется следующий порядок проведения операций по очистке дегидраторов: 1. Освобождение от нефти. 2. Отсоединение от трубопроводов. 3. Заливка водой для удаления паров углеводородов. 4. Очистка при помощи шарнирного ствола. При работе внутри дегидратора следует проверить содержание паров углеводородов путем отбора проб. Работать можно только при содержании паров, допускаемом санитарными нормами. Промышленные испытания показали, что переносной шарнир-

ный ствол вполне удовлетворяет требованиям безопасной очистки дегидраторов. И. Лекае

6И354. **Мероприятия по улавливанию парообразных и жидких нефтепродуктов, вытекающих из сальников насосов нефтеперерабатывающих заводов.** Нагиев А. М., Мустафабекова А. С. «Тр. Всес. н.-и. ин-т по техн. безопасн. в нефт. пром-сти», 1959, вып. 12, 111—115.—В целях обезвреживания воздушной среды и уменьшения невозвратимых потерь нефтепродуктов ВНИИТБ разработана установка для герметизации и улавливания жидких и парообразных углеводородов, просачивающихся из сальниковых соединений насосов. Как показали наблюдения, кол-во улавливаемых из сальников каждого насоса светлых нефтепродуктов достигает 0,4 *т*, причем конц-ия паров углеводородов в помещении не превышает 0,04 *мг/л*. Ежегодная экономия светлых нефтепродуктов по прибилизительным подсчетам составляет десятки тысяч тонн. Широкое внедрение установок будет способствовать не только оздоровлению атмосферы, но и даст большой эконом. эффект. Приведены схема устройства установки для улавливания светлых нефтепродуктов и ее принцип действия. И. Лекае

6И355. **Аэрозоли в атмосфере больших городов и их вредное действие.** Schmidt Joachim. Das Großstadtaerosol und die hierdurch bedingten Belästigungen und Schädigungen. «Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig. Math.-naturwiss. Reihe», 1959—1960, **9**, № 3, 368—373 (нем.)

6И356. **Лабораторное исследование по извлечению двуокиси серы из дымовых газов.** Bienstock D., Field F. Bench-scale investigation on removing sulfur dioxide from flue gases. «J. Air Pollution Control Assoc.», 1960, 10, № 2, 121—125 (англ.).—Исследовались сухие способы очистки от $SO_2$ котельных дымовых газов, без охлаждения последних (при 130÷325°). Опыты велись на приготовленном «дымовом газе» состава (вес.%): $SO_2$ 0,3; $CO_2$ 13; $O_2$ 6,0; $H_2O$ 6,0, $N_2$ 74,7. В качестве катализаторов окисления $SO_2$ испытывали: MnO, $Co_3O_4$, $Cr_2O_3 + Na_2O$, NiO, $Na_2CO_3$, $Fe_2O_3$, CdO, CuO, PbO, $V_2O_5$ и др. Проверялись методы адсорбции $SO_2$ активированным углем, чистым и пропитанным металлич. окислами; адсорбции молекулярными ситами, с порами диам. 4—13 Å; каталитич. окисления с помощью ванадиевого и др. катализаторов, а также способы термич. восстановительной и электролитич. регенерации металлич. окислов, с извлечением $SO_2$ или S. Лабор. опыты показали возможность сухой очистки подготовленных дымовых газов от $SO_2$ при повышенной т-ре. Ю. С.

6И357. **Контроль концентраций пыли на производстве.** Kitzler Walter. Betriebliche Staubüberwachung. «Staub», 1960, **20**, № 8, 286—289. Discuss., 311—312 (нем.; рез. англ., франц.).—Кратко описана организация борьбы с пылью на произ-вах, которая проводится австрийским об-вом по борьбе с силикозом. Рекомендовано использовать для определений конц-ий пыли в производственных условиях Н5-кониметр, который имеет широкие возможности применения, благодаря встроенному микроскопу позволяет сравнительно просто оценивать пробы, достаточно точен и удобен. К. Н.

6И358. **Новый метод определения пылесодержания путем осаждения легких ионов.** Hasenclever D., Siegmann H. Chr. Neue Methode der Staubmessung mittels Kleinionenanlagerung. «Staub», 1960, **20**, № 7, 212—218 (нем.; рез. англ., франц.).—Метод непрерывного измерения и автоматич. регистрации небольших конц-ий пыли, основанный на измерении убыли легких аэроионов при их осаждении на пылевых частицах, взвешенных в исследуемом воздухе. Прибор состоит из двух цилиндрич. ионизационных камер объемом ~10 *л* с двойными стенками из стальной проволоки толщиной 0,5 *мм*, с ячейками 1 *мм*. Наружные проволочные цилиндры заземлены, внутренние находятся под напряжением создаваемым батареями. Посредством γ-излучателя в виде препарата Ra (5÷10 *кюри*), укрепленного на одинаковых расстояниях от 2 камер, в них создается поток аэроионов, оседающих на заземленных электродах. Одна из камер герметизирована и заполнена обеспыленным воздухом, через другую просасывается исследуемый воздух. Для определения пылесодержания воздуха замеряется ток, отводимый от заземленных электродов 2 камер, при одинаковом напряжении на их внутренних стенках. Разность замеренных величин определяет потерю ионов в результате их осаждения на пылевых частицах, содержащихся в воздухе, просасываемом через камеру, и пропорциональна кол-ву пылевых частиц. В случае монодисперсных аэрозолей известного размера число частиц может быть рассчитано по ф-лам. Описаны результаты измерений с применением молотой кварцевой пыли и воздуха в естественных условиях. Показания прибора контролировались с помощью термопреципитаторов и оптич. приборов. Установлено, что прибор реагирует на конц-ии, которые находятся за пределами чувствительности контрольных приборов. А. Пирумов

6И359. **Замечания к статье «Загрязняющие атмосферу выбросы от сжигания топлив».** Sonderling H. H. Comments on «Contaminant emissions». «J. Air. Pollution Control Assoc.», 1960, **10**, № 1, Parts 1—2, 44 (англ.).—Отмечается актуальность приведенных в статье (см. РЖХим, 1961, 1И359) статистич. данных. Дана критика некоторых положений из статьи. Ю. С.

6И360. **Защита атмосферы от загрязнения выбросами коксовых и газовых заводов.** Krause Witold. Ochrona atmosfery przed zanieczyszaniem przez koksownie i gazownie. «Energ. przemysl.», 1960, 8, № 8, 272—273 (польск.).—Установлено, что основными источниками пылевыделения на коксовых з-дах (КЗ) являются процессы разгрузки и подготовки сырья, загрузки камер, гашения кокса. КЗ и газовые з-ды (ГЗ) в Польше выбрасывают в атмосферу до 1500 *т* пыли (П) в 1 г. Кроме того, в воздух выбрасываются ядовитые газы (CO, HCN, пары фенола, бензола и др.). В последние годы в результате сжигания П, герметизации оборудования, укрытия транспортеров, усовершенствования вентиляции и т. д. загрязнение атмосферы П и газами значительно снижено. Считают, что имеется полная возможность снижения загрязнения атмосферы выбросами КЗ и ГЗ на 50%. Рекомендовано: установка в цехах ГЗ контрольных приборов для определения содержания токсич. газов в воздухе рабочих помещений, соблюдение чистоты в цехах, озеленение территории и др. Т. Бржевская

6И361. **Улавливание керамических пылей.** Schütz Horst. Das Abscheiden keramischer Stäube. «Sprechsaal Keramik, Glas, Email», 1960, **93**, № 17, 453—454 (нем.).—В керамич. пром-сти распространены кварцесодержащие пыли. Активными источниками пылевыделений являются неплотности в дробильном, ситовом, классификационном и смесительном оборудовании, а также оборудовании для транспорта пылеобразующих материалов. Для обеспыливания рекомендуется применять пылеуловители фирмы AAF (США) — батарейные циклоны, рукавные фильтры с обратной продувкой сжатым воздухом и мокрые пылеуловители — ротоклоны типа N. А. Пирумов

6И362. **Взрывоопасность пыли в крахмальной промышленности.** Szejtli József. Porrobbanások a keményítőiparban. «Szeszipar», 1960, aug.-okt., 111—113, 130, 131 (венг.; рез. нем., франц.).—Пыли крахмала и декстрина среди 26 наиболее взрывоопасных пылей занимают 9-е и 10-е места. Особенно взрывоопасна пыль крахмала из кукурузы. Приведены условия, способствующие возникновению взрывов, а также описания случаев взрывов. Д. Пюшпеки

6И363. **Воздушные фильтры.** Netz H. Luftfilteranlagen. «Betriebstechnik», 1960, **1**, № 2, 60—64 (нем.).—Обзор. Приводятся краткие сведения о современных

средствах очистки от пыли воздуха, подаваемого в помещения кондиционерами и др. вентиляционными устройствами: масляные фильтры — ячейковые и самоочищающиеся; сухие — бумажные и волокнистые, в т. ч. рулонные, в которых рулон фильтрующего материала перематывается по мере насыщения пылью; электрич.— в виде волокна, заряжаемого в процессе эксплуатации, 2-ступенчатые электростатич. фильтры с раздельными зонами ионизации и осаждения. А. П.

6И364. **Вентиляционное оборудование отделочных помещений.** Wilke Heinz. Lüftungstechnische Raumausstattung in der Oberflächentechnik. «Techn. Zbl. prakt. Metallbearb.», 1960, 54, № 8, 388—393 (нем.).—Обзор. Излагаются общие принципы вентилирования производственных помещений для отделки поверхностей — окрасочных, гальванич. и пр. А. Пирумов

6И365. **Хранение жидких горючих веществ и топлива.** Krevets Georg. Die Gefährdung durch flüssige Brenn- und Treibstoffe. «Gas, Wasser, Wärme», 1960, 14, № 9, 185—187 (нем.).—Сообщается об издании в Австрии «Норм для хранения жидких горючих в-в и топлива», более совершенных по сравнению с изданными в ФРГ, учитывающих охрану водоемов и пр. Л. Фрейдкин

6И366. **Маслобойные заводы.** Bălulescu Pompiliu. Fabrici de ulei. «Paza contra incendiilor», 1960, 12, № 3, 5—6 (рум.).—Перечислены причины, вызывающие пожары на маслопрессовых, маслоэкстракционных и гидрогенизационных з-дах, а также мероприятия по борьбе с возможным возникновением огня. В основном эти мероприятия сводятся к соблюдению правил противопожарной охраны, хорошей вентиляции помещений, герметичности осветительных приборов, тщательной изоляции электрич. проводов и т. д. Указано на необходимость смазки трущихся частей, на устранение возможности возникновения взрывов смесей бензина или водорода с воздухом, а также смесей с воздухом распыленных горючих материалов. А. Марин

6И367. **Нанесение огнезащитных покрытий на поверхности изделий.** Reininger Hans. Zunderschutzaufspritzungen auf Werkstück-Oberflächen. «Maschinenmarkt», 1960, 66, № 79, 29—30 (нем.).—Обзор методов нанесения огнезащитных (т-ра $>800°$) покрытий на поверхности стальных изделий путем напыления соответствующих составов. Л. Фрейдкин

6И368. **Экономика мероприятий по пожарной безопасности. Часть 1. Планирование мероприятий на заводе.** Duggan James J. Fire safety economics. Part 1. Design safety into your plant. «Petrol. Refiner», 1960, 39, № 3, 227—229 (англ.).—Мероприятия по организации пожарной безопасности на нефтеперерабатывающих з-дах. Основным требованием при планировке з-дов является группирование строений по степени пожароопасности производимых в них операций. Подчеркнута целесообразность использования для пожароопасных помещений огнестойких конструкций, которые не только повышают безопасность рабочих, но и требуют меньших затрат на страхование. В помещениях, где производятся работы со взрывоопасными материалами, должна быть предусмотрена возможность выхода взрывной волны без повреждения здания. Система вентиляции должна исключать возможность скопления воспламеняющихся паров. Оборудование помещений спринклерными устройствами обеспечивает эффективное тушение пожаров и предотвращает их распространение. Электрооборудование допускается лишь во взрыво- и пожаробезопасном исполнении. Предусматривается система сигнализации. Показана целесообразность единой системы классификации и маркировки всех материалов по степени представляемой ими опасности (воспламеняемости, и токсичности). Отмечена эффективность применения инертного газа для вытеснения кислорода из пожаро- и взрывоопасных зон. В. Синьковский

6И369. **Разложение ацетилена и предохранение баллона с газом от взрыва.** Šimunek V. Rozklad acetylenu a ochrana láhve s dissousplynem před explozí. «Bezpečn. a hyg. práce», 1960, 10, № 6, 176—178 (чешск.).—Мероприятия по предотвращению взрыва ацетилена в баллонах, заполненных пористой массой и ацетоном. Е. Стефановский

---

6И370. **Техника безопасности на газосланцевых предприятиях.** Скаринов В. К. Л., Гостоптехиздат, 1960, 534 стр., илл., 19 р. 20 к.

6И371. **Токсический эффект неэлектролитов при их непрерывном и интермиттирующем воздействии. (Материалы к проблеме нормирования вредных веществ в воздушной среде).** Толоконцев Н. А. Автореф. дисс. канд. мед. н., Ленингр. сан.-гигиен. мед. ин-т, Л., 1960

---

6И372. **Основы техники безопасности и противопожарной техники в химической промышленности. (Учебник для хим.-технол. вузов).** Соловьев Н. В., Ермилов П. И., Стрельчук Н. А. М., Госхимиздат, 1960, 394 стр., илл., 10 р.

6И373. **Новые способы и средства тушения пламени нефтепродуктов. Сб. статей. Центр. н.-и. ин-т противопожарн. обороны.** М., Гостоптехиздат 1960, 148 стр., илл., 6 р. 20 к.

---

6И374. **Камера для работы с материалами, обладающими высокой радиоактивностью.** Hubáček Mario, Weber Miloš, Novotný Rudolf, Panýr Miloš, Kos Eduard, Elfmark Jaroslav. Komora pro práce s materiály vysoké radioaktivity. Чехосл. пат. 93231, 15.12.59.—Патентуется новая конструкция камеры для работы с высокоактивными в-вами. Камера состоит из наружного бокса, изготовленного из материалов, задерживающих проникающее излучение (бетоны, спец. кирпич), с разборной задней стенкой, и собственно рабочей камеры небольших размеров, вкладывающейся внутрь бокса и изолированной от него, в результате чего объем отсасываемого из камеры воздуха может быть уменьшен в 10 раз, что значительно уменьшает стоимость сооружения и улучшает санитарно-технич. условия труда, так как это небольшое кол-во воздуха может быть полностью очищено от радиоактивных в-в. Для манипуляций внутри камеры в задней ее стенке имеется спец. дверца. Т. Бржевская

6И375. **Способ имитирования радиоактивного заражения с целью проведения инструктажа по его определению.**—. Procédé pour la simulation d'une contamination radio-active et pour sa détection en vue de l'instruction. [Norbert-Jean-Marie-Pierre-François Chassende-Baroz]. Франц. пат. 1210364, 8.03.60.—На всю или часть поверхности предмета (чаще из гуммиарабика), используемого для имитации его радиоактивного заражения, наносят разбрызгиванием металлич. пудру (обычно намагниченную) в виде суспензии в воде. При приближении предмета с нанесенным металлич. порошком к катушке индуктивности, аппарат посылает слышимый сигнал. В. Толстогузов

**См. также:** О токсичности пластиков 6Н207. Токсикология алифатических спиртов 6С1567; трихлорэтиленом 6С1576. Отравление F и его обнаружение 6С1575; диметилсульфатом 6С1574; острое и подострое отравление тетраэтилсвинцом 6С1581. Моющие средства 6Н478. Способ получения пленкообразующих паст для предохранения кожи от раздражений р-рами агрессивных веществ 6Н527. Исследование взрыва угольной пыли 6М41

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ

# V

Рефераты 6К1—6К438 № 6 25 марта 1961 г.


## К. ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

### ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редактор *В. Д. Матвеев*

6К1. **Колориметрический метод определения плутония в растворе, подаваемом в установку для первичного отделения.**—The absorptiometric determination of plutonium in the feed solution to the primary separation plant.— Industr. Group. U. K. Atomic Energy Author., 1960, N AM/W—115, 7 pp. (англ.).—Из 1 *M* азотнокислого р-ра экстрагируют $Pu^{4+}$ р-ром четвертичного аммониевого основания Hyamine 1622 (*п*-диизобутилфеноксиэтоксиэтилдиметилбензиламмонийхлорид) в бензоле. Для удаления U органич. р-р промывают несколько раз 4 *M* $HNO_3$, после чего его смешивают с р-ром комплексообразователя — торонола в бензоле и разбавляют спиртом. Конц-ию Pu определяют, измеряя оптич. плотность полученного окрашенного р-ра. Область измерения конц-ий Pu $4 \cdot 10^{-6}$—$100 \cdot 10^{-6}$ *г/мл*. Предел чувствительности $1 \cdot 10^{-6}$ *г/мл*.
В. Храмченков

6К2. **Изотопы, применяемые в промышленности.** Taylor C. Industrial radioisotopes. «Indian Pulp and Paper», 1960, 15, № 1, 81—84 (англ.).—Обзор. Применение радиоактивных изотопов в бумажной и хим. пром-сти.
В. Матвеев

6К3. **Исследование переноса радиоактивных веществ паром и водой и химической стойкости отложений в пароводяной петле Первой атомной электростанции.** Слюсарев П. Н., Ушаков Г. Н., Старков О. В., Кочетков Л. А., Нестерова Л. Н., Козлов В. Я. «Атомн. энергия», 1960, 9, № 2, 98—103.— Важным вопросом при создании кипящих реакторов или реакторов с кипением и перегревом пара в технологич. каналах является исследование уровня загрязнений радиоактивными в-вами пара, генерируемого и направляемого в турбину, физ.-хим. свойств радиоактивных отложений и возможности дезактивации внутренних поверхностей трубопроводов и турбины. На Первой атомной электростанции исследованы процессы переноса радиоактивных в-в паром и водой в петле, вмонтированной в первый контур электростанции. Определен коэф. отложения в-в на внутренней поверхности трубопроводов, изучена хим. стойкость отложений.
Из резюме авторов

---

6К4. **Получение гидрата тетрафторида урана.** Ивасэ Эйити. [Рикагаку кэнкюдзё]. Японск. пат. 4314, 26.04.60.—При pH > 7 в водн. р-ре проводят р-цию между $UO_2^{2+}$ и $S^{2-}$; образовавшийся $UO_2S$ нагревают и получают смесь $UO_2$ с серой. Эту смесь обрабатывают $H_2SO_4$, отделяют водн. р-р соли $U^{4+}$ от S, добавляют к водн. р-ру HF и получают гидрат $UF_4$. Пример. К 200 *мл* водн. р-ра $UO_2(NO_3)_2$ (конц-ия ~10%), подогретого до 70—90°, добавляют водн. р-р $Na_2S$ (конц-ия ~15%) до pH ~11. После выпадения осадка последний отделяют от маточного р-ра, промывают водой и обрабатывают $H_2SO_4$, в результате чего U, содержащийся в осадке, растворяется и переходит в $U(SO_4)_2$. К полученному водн. р-ру добавляют HF и осаждают из р-ра гидрат $UF_4$. Выход $UF_4$ ~8 *г* или ~60%.
В. Зломанов

6К5. **Удаление хлоридов из водных растворов.** Нyman Marshall L., Savolainen Jouko E. Removal of chloride from aqueous solutions. [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2919972, 5.01.60.—Топливные элементы ядерных реакторов из урана в оболочке из нержавеющей стали (содержащей Cr) растворяют в смеси 2—2,5 *M* HCl и 4—6 *M* $HNO_3$. Полученный U-содержащий р-р обрабатывают при повышенной т-ре парами конц. $HNO_3$. Хлориды в виде HCl, часть $HNO_3$, пары $H_2O$ и другие продукты разложения удаляются в виде газов и собираются в абсорбере. Неабсорбированный газ направляют на конденсацию с возвратом конденсированной к-ты в процесс растворения топливных элементов. Р-р, содержащий U и некоторые примеси, свободный от ионов $Cl^-$, поступает в испаритель для удаления $HNO_3$ и его направляют затем при конц-ии к-ты 3—6 *M* в процесс селективной экстракции. Пример. Топливный элемент из урана в оболочке из нержавеющей стали обрабатывают смесью 2 *M* HCl и 5 *M* $HNO_3$. Из р-ра, содержащего 70—85 *г/л* компонентов растворенных топливных элементов при конц-ии хлоридов 1,5—2 *M*, отгоняют хлориды пропусканием через него паров кипящей 15,2 *M* $HNO_3$ (противотоком к р-ру); отходящие газы пропускают через абсорбер. Полученный U-р-р содержит ничтожное кол-во хлоридов, благодаря чему возможно проводить селективную экстракцию урана в аппаратуре из нержавеющей стали.
И. Денисова

6К6. **Обработка ядерного горючего.** Dawson John Keith, Gibson Allan Robert, McKay

Herbert Alan. Improvements in or relating to process for treating nuclear fuel. [United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 838508, 22.06.60.—Облученный U или Pu растворяют в расплаве хлоридов Pb и щел. или щел.-зем. металлов, напр. Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr или Ba. Образовавшийся расплав хлоридов U или Pu отделяют. Затем в него добавляют Al (при т-ре расплава 1200°) и полученный расплав $AlCl_3$ отделяют от U или Pu. Метод может быть использован для очистки ядерного горючего от ред.-зем. металлов и других элементов, являющихся продуктами деления.
В. Храмченков

6К7. **Выделение плутония из органических растворителей.** Jamrack William Douglas, Walker Harold Augustus. Improvements in or relating to the recovery of plutonium from organic solvents. [The United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 834531, 11.05.60.—Органич. р-р, содержащий $Pu(NO_3)_4$, а также $HNO_3$, смешивают с 0,25 *М* р-ром щавелевой к-ты и $HNO_3$ так, чтобы конц-ия последней в смеси была равна 1,5—3 *М*. Образующийся осадок $Pu(C_2O_4)_2$ отделяют. Пример. 40 *л* р-ра трибутилфосфата в керосине (20 об.% трибутилфосфата), содержащего 100 *г* Pu и $HNO_3$ (0,7 *М*), смешивают с 10 *л* 0,25 *М* щавелевой к-ты. Смесь перемешивают 30 мин. После расслоения фаз их разделяют. Из водной фазы выделяют осадок $Pu(C_2O_4)$, содержащий 99,4 *г* Pu.
В. Храмченков

6К8. **Получение фторида бериллия.** Gough Alan Raymond Simmonds, Bennett Edward William. Production of beryllium fluoride. [United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 833808, 27.04.60.—Через $BeF_2$ пропускают электрич. ток (или же его нагревают другим способом) и в полученный расплав непрерывно вводят при 850—950° $(NH_4)_2BeF_4$, который претерпевает при этой т-ре термич. разложение. Выделяющийся $NH_4F$ поглощают в насадочной колонне водой. Пример. $BeF_2$ расплавляют в закрытом графитовом сосуде при помощи тока, пропускаемого через графитовое сопротивление. После этого через расплав пропускают при помощи двух графитовых электродов переменный ток 600 *а* при напряжении 30 *в*. В расплав непрерывно вводят $(NH_4)_2BeF_4$ так, чтобы т-ра его не превышала 950°. Образующиеся $BeF_2$ и $NH_4F$ выводят из реактора.
В. Храмченков

6К9. **Устройство для концентрирования радиоактивных продуктов и источник излучения.** Hatch Loranus P. Radioactive concentrator and radiation source. [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2918700, 29.12.59.—Монтмориллонитовую глину смешивают с водой и синтетич. водорастворимым полиэлектролитом, мол. вес которого равен ~10000. Полиэлектролит представляет соединение, полученное полимеризацией моноолефинов и не содержащее поперечных связей, напр. применяют натриевую и кальциевую соли частично гидролизованного полиакрилнитрила. Кол-во последнего в смеси 0,2—1 (0,5) % от веса глины; кол-во воды — 40—45% от общего веса сухих компонентов. Полученную пастообразную массу продавливают через фильеры диам. ~0,4—3 (0,8) *мм*. Выдавливание ведут в сосуд, заполненный водой, и получают при этом проницаемый слой беспорядочно уложенных брикетиков. Через такой слой пропускают р-р, содержащий катионы радиоактивных элементов, которые адсорбируются на брикетиках. Брикетики отделяют от р-ра, сушат и прокаливают при 750—1000°, фиксируя на глине адсорбированные радиоактивные продукты.
И. Магидсон

---

См. также: Получение изделий из графита, используемых в атомных реакторах 6М162

## ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ. ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

### *Серная кислота, сера и ее соединения*

Редактор *М. Л. Карапетьянц*

6К10. **Обжиг медных и цинковых сульфидных руд в псевдоожиженном слое. Сообщения I и II.** Nishihara Kiyokado, Nakajima Jun. «Рюсан, J. Sulfuric Acid Assoc. Japan», 1960, **13**, № 6, 153—159; № 7, 185—190 (японск.; рез. англ.).—*I*. Приведены ф-лы для расчета (независимо от состава руды) конц-ий $SO_2$, $O_2$ и $SO_3$ в газах, полученных при сульфатизирующем или окислительном обжиге.

*II*. Получение огарка, из которого возможно выщелачивание Cu или Zn в максим. степени, зависит от точности контроля при обжиге в псевдоожиженном слое. Описаны опытная печь, условия контроля при обжиге в ней и методика составления программы опытов.
Из резюме авторов

6К11. **Сернокислотный завод компании Saint Gobain.** Lhemann Christian. La fábrica de ácido sulfúrico de Saint Gobain. «Rev. industr. y fabril», 1959, **14**, № 151, 202—203 (исп.).—Краткое описание з-да контактной $H_2SO_4$ около Гавра (Франция). См. также РЖХим, 1959, № 5, 15940.
Г. Рабинович

6К12. **Определение содержания окислов азота в газе, получаемом при производстве серной кислоты по способу мокрого катализа.** Неймарк М. Е., Брагиловская М. М. «Сб. научн. тр. Укр. н.-и. углехим. ин-т», 1960, вып. 32, 272—276.—Пробу газа отбирают в бутыль (1 *л*), вводят в нее 10 *мл* 3%-ного р-ра $H_2O_2$, закрывают пробкой, а затем в течение часа встряхивают бутыль несколько раз, причем окислы N окисляются в $HNO_3$. Затем отбирают 2 *мл* р-ра и титруют 1 н. KOH по метилоранжу. Такую же порцию р-ра (2 *мл*) переносят в фарфоровую чашку, добавляют KOH в кол-ве, равном расходу при титровании +1—2 капли (для предотвращения потерь N при выпаривании), выпаривают на водяной бане, добавляют 2 *мл* р-ра фенолсульфокислоты, слегка нагревают до растворения осадка, разбавляют 10 *мл* воды и медленно добавляют 20%-ный р-р $NH_3$ до явно щел. р-ции. При наличии окислов N р-р окрашивается в зеленовато-желтый цвет. Объем р-ра доводят до 30 *мл*. Оптич. плотность окрашенного р-ра замеряют с помощью фотоколориметра при синем светофильтре. При каждой новой партии реактивов определяют оптич. плотность глухого опыта; эту величину вычитают из замеренной. По калибровочному графику, построенному по $KNO_3$, находят содержание $N_2O_3$ в 2 *мл* пробы. Продолжительность анализа 2—2,5 часа. Расчет: $N_2O_3$ $(г/м^3) = a \cdot 10/2 \cdot V_0$, где $a$ — кол-во *мг* $N_2O_3$, найденное по калибровочному графику; 10 — кол-во *мл* р-ра $H_2O_2$; 2 — кол-во *мл* р-ра, взятое для определения; $V_0$ — объем газа в *л* при 0° и 760 *мм* рт. ст. Библ. 4 назв.
Г. Рабинович

6К13. **Расчет многоступенчатого контактного аппарата для окисления $SO_2$.** Abe Kazuo, Kinugasa Jouji, Matsumoto Taichi. «Рюсан, J. Sulfuric Acid Assoc. Japan», 1960, **13**, № 7, 191—204 (японск.; рез. англ.).—По данным, полученным на полупроизводственной установке, составлена диаграмма для скорости р-ции как функции т-ры и степени конверсии. Если т-ра на входе в 1-ю ступень определена, то можно построить адиабатич. кривую, которая пересекает кривую оптимальной т-ры. По вышеуказанной диаграмме условия процесса определяют следующим образом: скорость р-ции в точке пересечения равна среднему логарифмич. между скоростями на входе и выходе; скорость р-ции на выходе из $i$-ступени аппарата должна быть равна скорости р-ции на входе в $(i+1)$-ступень аппарата. По предлагаемому графич. методу

можно рассчитать наиболее эффективный многоступенчатый контактный аппарат. Из резюме авторов

**6К14. Расчет контактного аппарата с неподвижным слоем катализатора для окисления двуокиси серы.** Kubota Hiroshi, Akehata Takashi, Shindo Masuo. Design of sulfur-dioxide converter of fixed-bed type. «Рюсан, J. Sulfuric Acid Assoc. Japan», 1960, 13, № 6, 160—163 (японск.; рез. англ.).—Оптимальный размер частиц катализатора определяется с учетом перепада давления в слое катализатора и эффективности частиц, которые в свою очередь являются функциями размера частиц и увеличиваются при уменьшении размера. Приведен пример расчета, показывающий, что при промышленном применении катализатора его оптимальные размеры равны 0,5—1,0 *мм*. Ранее авторы дали метод расчета оптимальных условий процесса, необходимых для уменьшения кол-ва катализатора при данной степени конверсии. Для расчета контактного аппарата для $SO_2$ применили теорию адиабатич. многоступенчатого аппарата, а скорость р-ции брали в соответствии с предыдущими исследованиями (РЖХим, 1960, № 23, 92868). Установлено, что для адиабатич. процесса достаточен 3-ступенчатый аппарат. Из резюме авторов

**6К15. Обработка отбросной кислоты после операций травления и газоочистки.** Smallwood M. Treatment of waste acid from pickle and scrubbing lines. «Sheet Metal Inds», 1960, 37, № 401, 675—680 (англ.).—Обзор. Вопросы нейтр-ции, переработки и использования отработанных сернокислых и солянокислых р-ров. Нейтрализационные установки. И. Магидсон

**6К16. Получение серы [из сероводорода].**—. Recovery of sulphur. «Chem. Process.» (Engl.), 1960, 6, № 10, 48—49, 76—77 (англ.).—Приведены схема и описание установки для получения S (40 *т/сутки*) из газа, содержащего (в %): $H_2S$ 95, углеводородов 4,5, $CO_2$ 0,5, на з-де Standard Vacuum Refining Co. of Australia Pty. Ltd. в Алтона. Газ и воздух в кол-ве, необходимом для сжигания всех углеводородов и $^1/_3$ S, поступают в горелку котла-утилизатора, дающего пар 10 *ати*. Часть S, образовавшейся при р-ции $H_2S$ с $SO_2$, конденсируется в котле, а остальная в конденсаторе. Далее газы нагреваются при смешении с продуктами сжигания топливного газа во 2-й камере, проходят 1-й контактный аппарат (где происходит вышеуказанная р-ция), конденсатор S, каплеуловитель S, а затем агрегат 2-й ступени, состоящий из камеры сжигания, контактного аппарата, конденсатора и каплеуловителя; во 2-й ступени применяется более активный катализатор. Наконец, газы проходят еще одну камеру сжигания, где поддерживается т-ра значительно выше, чем в первых камерах, что обеспечивает полную конверсию $H_2S$ в 3-м контактном аппарате, после которого газы через трубу выбрасывают в атмосферу. Ввиду сильно колеблющейся нагрузки по газу, соответствующей 4—40 *т/сутки* S, главная горелка снабжена 2 взаимозаменяемыми трубами Вентури. Получают S чистотой > 99,9% при выходе > 95%. Г. Рабинович

**6К17. Обогащение сернистого газа с одновременным получением азотных удобрений.** Василенко Н. А., Розенкноп З. П. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 9, 1962—1968.—Для очистки отбросных сернистых газов их пропускают через р-р $NH_3$. Образовавшиеся $(NH_4)_2SO_3$ и $NH_4HSO_3$ разлагают $HNO_3$, при этом получают азотные удобрения, преимущественно в виде аммиакатов. Выделяющуюся при разложении $SO_2$ отгоняют из р-ра паром или воздухом с получением концентрированного газа (15—30% $SO_2$). Определены условия, при которых взаимодействие между $HNO_3$ и р-рами $(NH_4)_2SO_3$ и $NH_4HSO_3$ протекает преимущественно в направлении обменных р-ций и исключается возможность возникновения автокаталитич. процессов. При очистке дымовых газов электростанций (содержащих ~0,3% $SO_2$) указанным методом на 1 *т* уловленного $SO_2$ при расходе ~1 *т* $NH_3$ и 1 *т* $HNO_3$ можно получить ~1,3 *т* $H_2SO_4$, ~3 *т* аммиакатов с содержанием общего азота ~35% и ~0,2 *т* сульфата аммония с примесью $NH_4NO_3$. Библ. 8 назв. В. Х.

---

**6К18. Усовершенствование обжига в псевдоожиженном слое.** Курияма Котаро, Мэсаки Рэйси. [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1524, 1.03.60.—Молотую руду (S 46%, Cu 0,38%), содержащую частиц ⩽0,246 *мм* 20,88%; 0,833—0,246 *мм* 16,17%; 1,651—0,833 *мм* 13,65%; 4,699—1,651 *мм* 38,00%; > 4,699 *мм* 11,30%, непрерывно загружают со скоростью 1100 *кг/час* в печь, куда одновременно по воздухопроводу в нижней части печи подают воздух со скоростью 3000 $м^3$*/час*, и проводят обжиг в псевдоожиженном слое при 950°. Часть руды из псевдоожиженного слоя по наклонному трубопроводу в верхней части печи поступает во вторую печь, расположенную несколько ниже первой, а часть обожженной руды вместе с газом, образующимся в процессе обжига, поступает в циклон, где взвешенные в газе твердые частицы отделяют от газа и подают во вторую печь. Газ из циклона направляют для дальнейшей переработки. Часть газовой смеси, образующейся в первой печи (состав в %: $SO_2$ 12,0, кислород 5,3, азот 82,7), по особому воздухопроводу поступает в нижнюю часть второй печи, где в течение 5 мин. при 600° в псевдоожиженном слое происходит окончательный обжиг. Обожженный материал, который содержит S 1% и Cu 75%, выводят из установки со скоростью 770 *кг/час*, а газ из второй печи подают в циклон. В. Зломанов

**6К19. Получение сублимированной серы.** Varnat Pierre. Procédé d'obtention de soufre sublimé. [Les Raffineries de Soufre Réunies]. Франц. пат. 1213693, 4.04.60.—Камеры для сублимации серы обычно наполняют инертным газом во избежание частичного окисления серы воздухом с образованием $SO_2$ и $SO_3$. Возгонку серы ведут в герметичных аппаратах, в которых давление поддерживается постоянным. По одному варианту для этого применяют сухие или влажные жесткие газометры из легкого, стойкого против коррозии материала, напр. винипласта, либо эластичные баллоны, напр. из неопрена, гипалона и т. п. Применяют также ткани, пропитанные этими материалами. Ю. А.

**6К20. Получение гранулированной серы из жидкой.** Reppert Rüdiger Lothar von. Verfahren zur Herstellung von Schwefelgranalien aus geschmolzenem, dünnflüssigem Schwefel. Пат. ФРГ 1064926, 25.02.60.—Жидкую S при 95—120° выливают несколькими (4) струями в наклонный вращающийся тарельчатый гранулятор, где при обрызгивании водой капли S затвердевают в гранулы размером 2—6 *мм*, которые через борт внутреннего цилиндра поступают в канал с перфорированным днищем для отделения воды. Горячие влажные с поверхности гранулы сушат за счет их собственного тепла или горячим воздухом и ИФ-лучами. Гранулы можно опудрить тонкоизмельченной S. Г. Рабинович

**6К21. Применение летучих галогенопроизводных кремний-органических соединений для разжижения серы.** Emploi des dérivés organo — siliciques halogénés volatils dans la fluidification des soufres. [René Magimel — Pelonnier, Léon Etcheverry]. Франц. пат. 1214652, 11.04.60.—Для разжижения серы и придания ей текучести применяют различные галогенопроизводные кремний-органических соединений, в частности монометилтрихлорсилан. И. Денисова

**6К22. Удаление нитрозных соединений из серной кислоты.** Wolf Friedrich, Hummel Horst. Verfahren zur Entfernung nitroser Verbindungen aus Schwefelsäure. [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 18549, 14.04.60.—$H_2SO_4$ конц-ией < 70% обрабатывают при перемешивании и т-ре ~20—75° формальдегидом (параформальдегидом, водн. р-ром или в-вом, выде-

ляющим формальдегид), взятым с избытком (10% — 25-кратным) против эквивалентного содержанию окислов N в к-те; чем выше конц-ия к-ты, тем выше должна быть т-ра и тем больше избыток формальдегида и продолжительность обработки, которая меняется от 20 мин. до 3 час. Затем через к-ту продувают воздух или инертный газ для удаления NO и избытка формальдегида. Очищ. к-та не содержит окислов N. Г. Рабинович

6К23. **Способ и контактный апарат для получения серы.** Bähr Johannes. Verfahren und Kontaktofen zur Herstellung von Schwefel. [Elfriede Ella Bähr, geb. Schnadt]. Пат. ФРГ 973480, 3.03.60.—Газы, содержащие $H_2S$ и $SO_2$, напр. полученные сжиганием части $H_2S$, проходят последовательно несколько ступеней контактного аппарата, соединенных газопроводами, расположенными внутри аппарата и орошаемыми циркулирующей жидкой S для охлаждения газов после контактирования. Для герметичности и безопасности работы при смене контактной массы в одной из ступеней газопроводы имеют внизу затворы, наполняемые жидкой S, вентили для задержания и отвода жидкой S, а также вентили для переключения хода газов. Г. Р.

6К24. **Выделение серы, образовавшейся в одно- или многоступенчатом процессе из сероводорода или при восстановлении двуокиси серы.** Bähr Johannes. Verfahren zur Abscheidung von in ein- oder mehrstufigen Kontaktverfahren aus Schwefelwasserstoff oder der Reduktion von Schwefeldioxyd gebildetem Schwefel aus den heißen Gasen. [Elfriede Ella Bähr, geb. Schnadt]. Пат. ФРГ 1067792, 19.05.60.—Большую часть тепла газов отводят, вбрызгивая в газовый поток воду, причем S охлаждается до т-ры выше т-ры плавления, но ниже 200°, а затем охлаждают газы в том же аппарате, орошая их циркулирующей жидкой S, вместе с которой выводят образовавшуюся S. Г. Р.

---

См. также: Получение S высокой чистоты 6В4

### *Азотная промышленность*

Редакторы *В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

6К25. **Азотнотуковые заводы Индии.** Medlock N. A. Nitrogenous fertiliser plants — India. «Chem. Age India», 1960, 11, № 2, 229—232 (англ.).—Приведены данные об азотнотуковых з-дах, строящихся и проектируемых в Индии по третьему 5-летнему плану. Указывается, что для Индии большой интерес представляет способ Тексако получения синтез-газа из природного газа, газов переработки нефти, мазута и т. д.; по этому способу в разных странах мира работают 26 з-дов и строится 15. Г. Рабинович

6К26. **Новая технология производства катализатора конверсии окиси углерода.** Уханев В. П., Жидков Б. А. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 1(13), 62—65.—Для получения среднетемпературного железо-хромового катализатора, содержащего 90% $Fe_2O_3$ и 7—10% $Cr_2O_3$ и служащего для конверсии CO, используют $Fe_2O_3$, получаемый из железного купороса и соды. Для этого в декантатор с 12%-ным р-ром соды подают 20%-ный р-р $FeSO_4$ с таким расчетом, чтобы в конце осаждения содержание соды в маточнике было $\leqslant 5$ *г/л*. Выпадающий при этом осадок карбоната железа промывают декантацией до содержания $Na_2SO_4$ в промывных водах 15 *г/л*, затем перекачивают пульпу во вращающийся вакуум-фильтр и после фильтрации снова промывают, сушат и прокаливают во вращающихся печах, где происходит разложение карбоната до $Fe_2O_3$. Восстанавливают $Na_2Cr_2O_7$ метиловым спиртом и осаждают 20%-ным р-ром $NH_3$. Полученную $Cr(OH)_3$ фильтруют на фильтр-прессах, промывают горячей водой от $NaNO_3$ и растворяют в $HNO_3$. Р-р $Cr(NO_3)_3$ упаривают до конц-ии 36—43%, после чего передают на смешение с $Fe_2O_3$. Для уменьшения содержания щел. металлов в катализаторе соду заменили на $(NH_4)_2CO_3$ и $Na_2Cr_2O_7$ на $CrO_3$, благодаря этому получена большая экономия в аппаратуре и реактивах. В. Борисова

6К27. **Зависимость давление — объем — температура для аммиака в газообразном и жидком состояниях.** Groenier W. S., Thodos George. Pressure-volume-temperature behavior of ammonia in the gaseous and liquid states. «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 3 285—288 (англ.).—Приведены графики зависимости приведенной плотности $\varrho = \varrho/\varrho_c$ от приведенных т-ры $T_R = T/T_c$ и давления $P_r = P/P_c$ (индексы: $R$ — приведенная, $c$ — критич.). Библ. 36 назв. Г. Р.

6К28. **Исследование абсорбции микроконцентраций $NO_2$ водными растворами солей ароматических аминов.** Борок М. Т. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 9, 2035—2042.—Изучено влияние скорости газовой смеси в абсорбере, конструктивных параметров абсорбера, состава и конц-ии абсорбента на степень поглощения $NO_2$, в интервале его конц-ии $10^{-3}$—$10^{-2}$ *мг/л* ($5 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-4}$ об.%). В качестве абсорбента использовали водн. р-ры солей ароматич. диаминов: р-р ацетата бензидина и солянокислый р-р метафенилендиамина. При абсорбции микроконцентраций $NO_2$ водн. р-рами ароматич. диаминов также, как при водн. абсорбции $NO_2$, в определенном интервале микроконцентраций наблюдается минимум степени абсорбции. Наибольшее влияние на степень абсорбции оказывает диаметр входного отверстия абсорбера, а именно: при данной объемной скорости газа в абсорбере с уменьшением диаметра отверстия степень абсорбции увеличивается. Кривая коэф. абсорбции имеет максимум при определенной скорости газа в абсорбере. Увеличение конц-ии р-ра солянокислого метафенилендиамина $> 1$ *г/л* и р-ра ацетата бензидина $> 2$ *г/л* практически не влияет на изменение степени абсорбции. Библ. 8 назв. Р. А.

6К29. **Равновесие в системе аммиак — двуокись углерода — вода.** Otsuka Eiji, Yoshimura Shinji, Yakabe Masatoshi, Inoue Shigeru. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 7, 1214—1218, A 66 (японск.; рез. англ.).—Для получения данных, необходимых для расчета процесса циркуляции газов, непрореагировавших при синтезе мочевины, было исследовано равновесие пара с жидкостью в системе, содержащей $NH_3$, $CO_2$ и $H_2O$, причем особое внимание было уделено паровой фазе. Установлено, что миним. общее давление наблюдается при составе, соответствующем $(NH_4)_2CO_3$, при повышении т-ры оно сдвигается в сторону избытка $NH_3$. Парц. давление $NH_3$ понижается линейно при понижении содержания $NH_3$ в жидкой фазе при составе в пределах от чистого $NH_3$ до $(NH_4)_2CO_3$. Миним. парц. давление водяного пара наблюдается при составе между $(NH_4)_2CO_3$ и $NH_4HCO_3$. Равновесие в 3-компонентной системе рассмотрено с точки зрения правила фаз и сделан вывод, что конц-ию воды в жидкой фазе регулируют два фактора: давление и т-ра, при которой появляется твердая фаза. Максимально допустимую конц-ию $NH_3$ и $CO_2$ в жидкой фазе можно определить по этим двум факторам. Указано, что при промышленном применении полученных данных важное значение имеет т-ра, соответствующая максим. конц-ия при $p = \text{const}$. А. Р.

---

6К30. **Регенерация щелочных карбонатных растворов на установках для очистки конвертированного газа от двуокиси углерода.** Bayer Richard. Verfahren zum Regenerieren von Alkalikarbonatlösungen beim Betrieb von Anlagen zum Auswaschen von Kohlensäure aus Konvertgas. [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 1035108, 10.03.60.—Для лучшего использования тепла

р-ции конверсии CO водяным паром под давл. 10—30 (15) *ати* воду, выходящую из конденсационной башни при 130—200° (166°), делят на 2 потока: один направляют, как обычно, в сатурационную башню, а другой — в один из кипятильников регенератора, где он нагревает карбонатный, в частности «горячий поташный» р-р, применяемый для очистки конвертированного газа от $CO_2$ (2-й кипятильник нагревается паром). Воду, выходящую из кипятильника (при 110°), вместе с водой из сатурационной башни подают насосом обратно в конденсационную башню. В другом варианте 2-й поток горячей воды из конденсационной башни направляют непосредственно или после прохождения кипятильника через дроссельный вентиль в экспанзер, работающий, напр. под давл. 1 *ати*; выделяющийся водяной пар используют в регенераторе для отгонки $CO_2$ из регенерируемого р-ра; охлажденную воду из экспанзера подают насосом в цикл конденсационной башни. Можно также выделяющийся в экспанзере пар низкого давления подавать с помощью инжектора, работающего от пара высокого давления, в кипятильник регенератора. Приведены схемы. Г. Рабинович

6К31. **Получение высококонцентрированной азотной кислоты.** Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierter Salpetersäure. [Pintsch Bamag A.-G.]. Пат. ФРГ 1060850, 17.12.59.—Слабую (50%-ную) $HNO_3$ концентрируют в 2 ступени. В 1-й под нормальным или более высоким давлением отгоняют чистую воду, а кубовый остаток — азеотропную смесь (68,5%-ную $HNO_3$) подают во 2-ю ступень, где под давл. $< 500$ (150) *мм* рт. ст. абс. отгоняют конц. $HNO_3$ (99,5%-ную). Кубовый остаток из 2-й ступени — азеотропную смесь (66%-ную $HNO_3$) подают в 1-ю ступень ниже точки подачи слабой $HNO_3$. Колонны обогревают глухим паром. Г. Р.

См. также: Технико-экономич. соображения по произ-ву $NH_3$ из газа камерных печей 6М109. Извлечение из коксового газа 6М153

## *Содовая промышленность*

Редактор *Н. А. Ширяева*

6К32. **Об условиях образования жидкой пленки при взаимодействии карбоната с $H_2O$ и $CO_2$.** Кляшторный М. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 3, 494—496.—При поглощении твердым карбонатом смеси $CO_2$ и $H_2O$ поверхность твердого карбоната покрывается пленкой насыщенного р-ра при условии, когда $h_a > h$ (где: $h_a$ — относительная влажность воздуха в %; $h$ — гигроскопич. точка карбоната) и когда молярное отношение $H_2O/CO_2 > 1$. Н. Ш.

6К33. **Сушка сырого [бикарбоната натрия] перед кальцинацией.** Balajka Bohumil. Způsob sušení suroviny před kalcinací. Чехосл. пат. 91594, 15.09.59.—Перед кальцинацией влажного $NaHCO_3$ топочными газами производят предварительную подсушку его в непрерывно действующих вакуумных сушилках, обогреваемых отходящими из печей газами, до состояния, исключающего приплавление соли к горячим стенкам. Благодаря этому обеспечивается экономия $\sim 10\%$ общего кол-ва тепла, потребного на кальцинацию соды, и $\sim 25\%$ воды, расходуемой для охлаждения газов. В. Е.

## *Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли*

Редакторы *М. Л. Карапетьянц, Н. А. Ширяева*

6К34. **К изучению возможности увеличения степени использования восстановителя при силикотермическом методе получения калия.** Микулинский А. С., Селянский А. П. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 9, 1981—1985.—Описан аппарат для нового метода исследования кинетики получения щел. металлов, в котором индикатором скорости служит прибыль веса получаемого металла в единицу времени. При силикотермич. методе получения калия при снижении в шихте отношения ферросилиция к KCl до молярного отношения Si : KCl = 0,3—0,5 можно уменьшить удельный расход 75%-ного ферросилиция до 0,5—0,8 *кг* на 1 *кг* калия, при этом несколько увеличивается уд. расход соли. При определении оптимального состава шихты необходимо учитывать уд. расходы компонентов шихты, а также местные цены на сырье и электроэнергию. Из резюме авторов

6К35. **Обжиг в псевдоожиженном слое зернистого медного колчедана.** Лим Хен Гюн, Хан Дон Гын. «Хвахак ка хвахак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти», 1960, 4, № 3, 22—29 (кор.)

6К36. **Извлечение окиси бериллия из берилла путем обжига с глауберовой солью и использование ионного обмена для очистки ее.** Яо Вэнь-у, Цзян Цивэнь, Гу Сюэ-минь. «Кэсюэ цзиньчжань, Kexue jinzhan», 1959, № 2, 24—26 (кит.).—Порошкообразные берилл (содержание BeO 11,1%), $Na_2SO_4$ и уголь смешивают в соотношении 2 : 3 : 3, помещают в тигель и нагревают до 950° в электропечи в восстановительной атмосфере. Продукт измельчают, приливают серной к-ты, мелют до клееобразного состояния, выпаривают до появления белого дыма, охлаждают, заливают водой и отфильтровывают примеси. Добавкой перекиси водорода окисляют $Fe^{2+}$ в $Fe^{3+}$, добавляют 15%-ный р-р NaOH до pH 8, при этом в осадок выпадают $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$. Осадок трижды промывают р-ром $(NH_4)_2CO_3$, Be переходит в р-р в виде $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$, который разлагают нагреванием в течение 1,5—2 час., причем выпадает $BeCO_3 \cdot xBe(OH)_2$. Осадок отфильтровывают, прокаливают при 850° и получают BeO. Для удаления примесей $Al^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Mg^{2+}$ (если бериллий присутствует в виде $Be^{2+}$) применяли анионные ионообменные смолы, которые затем орошали 15%-ным р-ром $(NH_4)_2CO_3$. Библ. 7 назв. М. Б.

6К37. **Опыт использования антрацита вместо кокса в производстве карбида кальция.**—. «Хуасюэ гунъе, Huaxue gongye», 1960, № 4, 24 (кит.).—Приведен опыт использования антрацита в произ-ве $CaC_2$ на китайском хим. з-де Фуцзянь-саньмин. А. Зоннтаг

6К38. **Новая установка для производства кадмия.** Gibson F. W. New twist in cadmium production. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 6, 120—122 (англ.).—На новом металлургич. з-де в Мексике, производящем свинец из руд, содержащих $\leqslant 0,5\%$ Cd, построена установка для извлечения последнего. Газы, выделяющиеся при обжиге, содержат весь Cd, входящий в состав руд; для обогащения кадмием газы многократно циркулируют через печь. Некоторую часть газов отбирают и охлаждают, что сопровождается выпадением порошка, содержащего 5—10% Cd. Порошок вместе с хлорсодержащими соединениями (р-р $ZnCl_2$) нагревают 6—8 час. в печи при 400°. Вес. отношение Cd к Cl должно составлять 1—1,6 : 1; при этом до 80% Cd переходит в водорастворимую форму. Затем массу измельчают в шаровой мельнице вместе с фильтратом со 2-й ступени (см. ниже); получаемая суспензия содержит 60% твердой фазы, $> 80\%$ которой проходит сквозь сито 325 меш. Плотность суспензии 2,3—2,5. Суспензию обрабатывают фильтратом со 2-й ступени в аппарате с мешалкой, отфильтровывают и фильтрат, содержащий Cd 70—80 *г/л*, направляют в сборник р-ра, а осадок повторно суспендируют в чистой воде, отфильтровывают осадок и направляют снова на переплавку; фильтрат идет на приготовление суспензии (см. выше). pH фильтрата, содержащего 70—80 *г/л* Cd, доводят прибавлением NaOH до 5,0—5,5, после чего прибавляют $K_2Cr_2O_7$ для удаления следов свинца, осадок отфильтровывают и фильтрат очища-

ют от растворенной Cu. Сначала к фильтрату прибавляют 4% от необходимого кол-ва Zn-пыли. Осадок отфильтровывают, к фильтрату прибавляют $H_2SO_4$ в таком кол-ве, чтобы ее содержание в подкисленном р-ре составляло 4 *г/л*. Затем при перемешивании прибавляют остальную часть цинковой пыли и перемешивают еще 2 час. Образующиеся шарики кадмия отфильтровывают, промывают водой и брикетируют в диски диам. 50 и толщиной 6 *мм*. Брикеты плавят в расплаве NaOH (расход NaOH 6 *кг* на 100 *кг* Cd). Полученные болванки весом в 30 *кг* расплавляют и обрабатывают $NH_4Cl$ до возможно полного удаления Tl. Готовый продукт содержит (в %): Cd $> 99{,}95$, Pb 0,015, As 0,0001, Cu 0,0008, Zn 0,001 и Tl 0,002. В. Герцовский

6К39. **Применение хлора в производстве бариевых солей.** Matašić Marijan. Primjena klora u proizvodnji barijevih soli. «Kemija u industriji», 1960, **9**, № 6, N-20 (сербо-хорв.)

6К40. **Получение борной кислоты и бора из корейской борной руды обработкой азотной кислотой.** Ли Гын Хван, Ли Хен Ду, Ким Бен Лин. «Хвахак ка хвахак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти», 1960, **4**, № 2, 23—28; 29—33 (кор.)

6К41. **Хлорирование окислов отвала шахтной печи производства безводного хлористого алюминия, взвешенных в среде расплавленных хлоридов.** Грошев Г. Л., Рабовский Б. Г., Щеголь Ш. С. «Тр. по химии и хим. технол. [Горький]», 1960, вып. 2, 344—351.—Интенсивность процесса хлорирования с применением в качестве восстановителя нефтяного кокса растет с повышением т-ры в интервале 750—1050°. Возрастает с т-рой и степень использования хлора. Скорость хлорирования растет с увеличением загрузки кокса в плаве, повышением конц-ии хлора в хлоровоздушной или хлороазотной смеси и с ускорением подачи хлора. Для создания активного теплового баланса необходимо разбавлять хлор воздухом. Повышение содержания $AlCl_3$ в плаве от 0 до 69,5% не влияет на процесс хлорирования, поскольку определяющей стадией р-ции хлорирования окислов, взвешенных в расплаве хлористых солей, являются подвод $O_2$ и взаимодействие его с коксом. Из резюме авторов

6К42 **К вопросу о совместном действии аминов и жирных кислот при флотации титансодержащих минералов.** Соколова В. И., Каковский И. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. металлургия», 1960, № 4, 23—27.—Добавка дициклогексиламина при флотации рутила с жирными к-тами резко повышает качество концентрата и снижает расход собирателя или повышает извлечение. В присутствии дициклогексиламина при повышении расхода олеиновой к-ты до величины, необходимой для высокого извлечения, качество концентрата не снижается, чего не удается достигнуть при флотации с одной олеиновой к-той. В присутствии дициклогексиламина часть олеиновой к-ты можно заменить более дешевыми и недефицитными реагентами (напр., соапстоками), почти не ухудшая технологич. показателей флотации. Р. А.

6К43. **Влияние некоторых технологических параметров на показатели процесса магниетермического восстановления четыреххлористого титана.** Форсблом Г. В., Сандлер Р. А. «Цветн. металлы», 1960, № 10, 62—67.—Повышение при восстановлении парц. давления инертного газа (Ar), очищенного пропусканием через нагретую кварцевую трубку с медными и титановыми стружками, уменьшает использование $TiCl_4$, способствует образованию низших хлоридов, увеличивает кол-во мелких фракций в губке и повышает содержание железа в ней. Увеличение скорости подачи $TiCl_4$ в реактор снижает содержание железа и хлора в сепарированной губке и практически не ухудшает других показателей. Подтверждена необходимость изоляции реакционного пространства от холодных зон реактора. При достаточно плотной изоляции выход губки определяется главным образом коэф. использования магния. Из резюме авторов

6К44. **Опытное производство четыреххлористого титана.** Юань Ци-хуа, Сяо Жи-дун, Ли Шэнь-юань, Чжан Вань-хуэй. «Ухань дасюэ цзыжань кэсюэ сюэбао», 1959, № 1, 68—69 (кит.).—Порошкообразный рутил, содержащий 80—83% $TiO_2$, смешанный с каменным углем в соотношении 3 : 1, формуют в брикеты (связка — креозот или крахмал) и хлорируют в трубчатой электропечи при 800° $Cl_2$ (газ). Степень хлорирования 85—90%, чистота продукта $>99\%$, т-ра кипения устойчива, цвет водянисто-белый. Кроме каменного угля были испытаны древесный уголь и сажа, причем последняя дала наилучшие результаты. Полезна добавка в брикеты древесных опилок. При использовании в качестве катализатора небольших кол-в $MnO_2$ т-ру хлорирования можно снизить до 400—500°. Для очистки $TiCl_4$ применяли перегонку, адсорбцию примесей активированным углем, восстановление амальгамой натрия и порошком меди. Оптимально применение меди с последующей перегонкой. Библ. 6 назв. М. Богачихин

6К45. **О надлежащем выборе фосфорного сырья.** Kozłowski T. B. O właściwy dobór surowców fosforowych. «Chemik», 1960, **13**, № 7—8, 282—284 (польск.).—Рассмотрены экономич. аспекты развития фосфорной пром-сти в ПНР. В. Левинсон

6К46. **Развитие процесса дистилляции для очистки сырой двухлористой серы. II. Конструирование и работа производственной установки.** Hands C. H. G., Whitt F. R. Development of a large-scale distillation process for purifying crude sulphur dichloride. II. Construction and operation of a large-scale distillation unit. «J. Appl. Chem.», 1960, **10**, № 6, 237—246 (англ.).—На основании лабор. данных спроектированы и построены установки для очистки сырой $SCl_2$ производительностью 1 и 10 *т* в неделю. Сырье состоит из 80—85% $SCl_2$, 5—10% $S_2Cl_2$ (остальное — хлор, тионил и незначительное кол-во хлоридов серы различного состава). Каждая установка состоит из двух колонн; первая предназначена для отделения $SCl_2$ и $Cl_2$ от $S_2Cl_2$, вторая — для разделения $SCl_2$ и $Cl_2$. Меньшая установка: диам. колонн 75 и 50 *мм*; высота насадочной части 1,8 и 1,5 *м*; материал — медно-никелевый сплав и стекло; элементы насадки — керамич. кольца Рашига диам. $\sim 16$ *мм*; т-ры в верхней части колонн 55 и 35° и в нижней части 136 и 57°; скорость подачи стабилизатора ($PCl_3$) $\simeq 1$ *мл/час*; флегмовое число 0,4 и 4; высота, эквивалентная теоретич. тарелке (ВЭТТ), 0,335 и 0,455 *м*. Бóльшая установка: диам. колонн 250 и 150 *мм*; высота насадочной части 1,98 и 1,5 *м*; материал — медно-никелевый сплав и стекло; элементы насадки — стеклянные кольца Рашига диам. $\sim 16$ *мм*; скорость подачи стабилизатора 1—4 *мл* на 4,54 *л* питания; флегмовое число 1,1 и 2,0; ВЭТТ 0,335 и 0,455 *м*. Мéньшую часть стабилизатора подают в первую колонну, а бóльшую — во вторую. Выход $SCl_2$ для первой и второй установок равен 74 и 76% соответственно. Чистота $SCl_2$ 98%. Исследована возможность хлорирования $S_2Cl_2$, получаемой в качестве побочного продукта. Полный переход $S_2Cl_2$ в $SCl_2$ невозможен, так как небольшие примеси $PCl_3$ подавляют р-цию хлорирования. Реактор, построенный для утилизации $S_2Cl_2$, отходящей с более крупной установки, представляет собой колонну из мягкой стали диам. 178 *мм*, наполненную керамич. кольцами Рашига диам. $\sim 16$ *мм*; высота насадочной части 1,8 *м*. $S_2Cl_2$ вводят в верхнюю часть колонны со скоростью 13,2 *кг/час*; противотоком к $S_2Cl_2$ подают $Cl_2$ (7,7 *кг/час*); т-ра в колонне: верх 26° и низ 18°; кол-во образующегося $SCl_2$ 20 *кг/час* (выход 85%). Сообщение I см. РЖХим, 1961, 2К33. В. Герцовский

6К47. **Получение селена высокой чистоты.** Юстанов Д. М., Плетенева Н. Б. «Ж. прикл. химии»,

1960, 33, № 9, 1951—1957.—Для получения чистого Se из технич. продукта, содержание Se в котором составляет 97,3%, его сжигают в токе $O_2$ (т-ра 560°). Образовавшуюся $SeO_2$ конденсируют. Для окончательной очистки Se от Te конденсированную $SeO_2$ подвергают сублимации в токе воздуха при 320—350° и растворяют в бидистилляте (на 0,4—0,5 *л* воды приходится ~100 *г* $SeO_2$). Для выделения элементарного Se полученный р-р $H_2SeO_3$ обрабатывают восстановителем ($SO_2$). Выделенный Se подвергают вакуумной дистилляции. Полученный материал обладает хорошими электрич. характеристиками (прямое напряжение 0,63 *в*, обратное 55 *в*), которые можно еще улучшить при нахождении оптимальных условий введения добавки хлора в селен. Библ. 4 назв. В. Храмченков

6К48. **Изучение полупроводниковых материалов: приготовление и термоэлектрические свойства теллуридов, селенидов и их твердых растворов.** Ван Юнюй. «Сибэй дасюэ сюэбао (цзыжань кэсюэ), Xibei daxue xuebao, Ziran kexue», 1959, № 4, 37—39 (кит.).—Твердые р-ры получены смешением (в %): $Bi_2Te_3$ 80, $Bi_2Se_3$ 20 с $Bi_2Te_3$ 70 и $Sb_2Te_3$ 30 с последующим нагревом до плавления в трубчатой печи. Библ. 9 назв. М. Богачихин

6К49. **Взаимодействие катионного собирателя типа первичного амина с гюбнеритом и некоторыми другими минералами.** Ключарев А. П., Плаксин И. Н., Мясникова Г. А. «Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Металлургия и топливо», 1960, № 2, 133—137.—Основной причиной успешного отделения флотацией гюбнерита и вольфрамита от кварца, флюорита и кальцита при pH 1,2—2,3 при применении алифатич. аминов является активное поглощение гюбнеритом и вольфрамитом ионов амина и незначительное поглощение их кварцем, флюоритом и кальцитом. Р. А

6К50. **Изучение абсорбции хлора солянокислым раствором хлористой меди в пенном аппарате.** Рабовский Б. Г., Щеголь Ш. С., Потапов В. Н., Гурьева З. М. «Тр. по химии и хим. технол. [Горький]», 1960, вып. 2, 335—339.—Исследовалась абсорбция хлора из газов с содержанием хлора до 10%. Поглотительный р-р после электролитич. регенерации имел состав (в %): $Cu_2Cl_2$ 3,7, $CuCl_2$ 10,6, HCl 20,2, $H_2O$ 65,5. Во время опытов, проводимых при ~20°, регистрировали скорость подачи газа и р-ра, высоту пены, перепад давления на полке. Движущая сила процесса в любой точке удовлетворяет ур-нию $\Delta = P \cdot C^n$, где $n = 2{,}1^{-l}$. Определен коэф. абсорбции хлора из хлоровоздушной смеси, значения которого колеблются в пределах 10 000—40 000 *кг/м² час ат г экв/л*. Н. Ш.

6К51. **Методы утилизации хлористого водорода, получаемого в качестве побочного продукта.** Synowiec Jerzy, Hawliczek Józef. Metody zagospodarowania odpadowego chlorowodoru. «Przem. chem.», 1960, 39, № 8, 478—485 (польск.).—Утилизация HCl идет в основном по двум путям: переработка на HCl (к-та) и чистый HCl (газ). Абсорбцию HCl для получения HCl (к-та) можно осуществлять тремя методами, выбор которых зависит от состава исходного газа. Изотермич. метод основан на непосредственном охлаждении абсорбера, адиабатическо-изотермич. метод использует постепенное охлаждение к-ты на отдельных стадиях, при адиабатич. методе теплота адсорбции удаляется за счет выпаривания равновесного кол-ва воды. Достоинством последнего метода является то, что легко летучие примеси (органич. соединения и $Cl_2$) остаются в газовой фазе, не загрязняя получаемый продукт. Очистку HCl от органич. примесей производят в противоточных колонках, орошаемых хлоруглеводородами. Для произ-ва HCl (газ) высокой чистоты газы с низкой конц-ией HCl и большим кол-вом примесей адсорбируют водой и десорбируют HCl (газ) из полученной HCl (к-та). Для десорбции используются конц. $H_2SO_4$, $CaCl_2$, MgCl, $ZnCl_2$. В. Л.

6К52. **Диссоциация и восстановление высших окислов марганца.** Аникеев В. А., Любан А. П., Манчинский В. Г. «Тр. Ленингр. политехн. ин-та», 1960, № 212, 52—59.—Высшие окислы, содержащиеся в предварительно прокаленной при 350° чиатурской руде, диссоциируют в атмосфере нейтр. газов и $CO_2$ до $Mn_3O_4$ при 300—600°, причем диссоциация в атмосфере $CO_2$ совершается медленнее, чем в нейтр газе. Восстановление окислов Mn окисью углерода и водородом начинается при более низких т-рах, чем их термич. диссоциация, а при одинаковых т-рах протекает быстрее, что согласуется с результатами исследований поведения высших окислов Mn в вакууме. В зависимости от кинетич. условий процесса (диффузионная или кинетич. область) относительные скорости восстановления этими газами изменяются. Увеличение скорости газов в реакционном пространстве повышает скорость диссоциации и восстановления высших окислов Mn; степень этого влияния неодинакова для экзотермич. и эндотермич. р-ций. Библ. 13 назв. Из резюме авторов

6К53. **Анализ и извлечение йода из вод нефтяных промыслов.** Инь Жун-чжэнь. «Ланьчжоу дасюэ сюэбао (цзыжань кэсюэ). Lanzhou daxue xuebao, Уч. зап. Ланьчжоуск. ун-та (Сер. естеств. н.), Lanchow Univ. J. (Nature Sci.)», 1959, № 2, 37—42 (кит.; рез. русск.).—Для извлечения йода окисляют йодистые соединения нитратом в сернокислой среде до свободного йода, поглощают йод активированным углем, извлекают с помощью NaOH из угля, вновь окисляют до свободного йода, перегоняют и возгоняют или осаждают ион йода нитратом серебра. Дана методика анализа. Библ. 17 назв. М. Богачихин

6К54. **Получение порошка никеля из растворов его солей.** Ishibashi S., Orii S.. Yokoyama H. «Химэдзи когё дайгаку кэнкю хококу, Repts Himeji Techn. Coll.», 1960, № 11, 140—146 (японск.; рез. англ.).—Изучен процесс образования осадка никеля, получающегося при восстановлении р-ра $NiCl_2$ р-ром гипофосфита натрия. Активатором р-ции является небольшое кол-во $PdCl_2$. Полученный Ni-порошок представляет собой темно-коричневую пористую массу, состоящую в основном из частиц диам. 10 μ, которые могут быть легко диспергированы. При восстановлении кислого р-ра оптимальное содержание фосфора должно составлять 8—14%, при восстановлении щел. р-ра 3—5%. Из резюме авторов

6К55. **Извлечение металлов из сульфидных руд мокрым методом.** Forward F. A., Warren I. H. Extraction of metals from sulphide ores by wet methods. «Metallurg. Revs», 1960, 5, 18, 137—164 (англ.).—Обзор. Библ. 142 назв.

---

6К56. **Рубидий и цезий. (Перечень освоенных и возможных областей применения). 2-е изд. доп. и переработ.** Перельман Ф. М. М., АН СССР, 1960, 139 стр., илл., 5 р. 75 к.

---

6К57. **Исследование процесса хлорирования суспензии окиси магния в расплаве карналлита.** Тетеревков А. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1960

6К58. **О взаимодействии теллура с антимонидом алюминия.** Скуднова Е. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т металлургии АН СССР, М., 1960

---

6К59. **Получение перекиси водорода циклическим методом.** Хирацука Кидзо, Мацумура Сиро, Оно Тадао, Сугано Дзюнъитиро. [Эдогава кагаку когё кабусики кайся] Японск. пат. 2162, 12.03.60.—Алкилантрахинон растворяют в смешанном р-рителе (ксилол и диизобутилкарбинол). Р-р гидрируют в присутствии катализатора и получают алкилантрагидрохинон, который окисляют, получая одновременно $H_2O_2$ и алкилантрахинон. $H_2O_2$ экстрагируют р-рителем (водой), а алкилантрахинон возвращают в цикл. В каче-

стве катализатора используют металлич. Pd, в качестве носителя окислы типа шпинели, имеющие общую ф-лу $MIIMIII_2O_4$, где MII — двухвалентный металл ($Fe^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$ или их смесь), MIII — трехвалентный металл ($Fe^{3+}$, $Al^{3+}$, $Co^{3+}$, $Cr^{3+}$ или их смесь). Пример. К 10%-ному водн. р-ру $MgCl_2$ и $Al(NO_3)_3$ добавляют при перемешивании пятикратное против эквивалентного кол-во 28%-ного водн. р-ра $NH_3$. Отфильтровывают осадок, промывают водой, сушат при 120° и прокаливают 3 часа при 600°, получая белые кристаллы. Кристаллы измельчают до частиц размером 150—200 меш. Отдельно растворяют в водн. р-ре, содержащем 1% конц. HCl, хлористый палладий в соотношении 40 : 1 вес. ч. В 10 *мл* воды диспергируют 5 *г* измельченных кристаллов и при перемешивании добавляют к взвеси 2 *мл* водн. р-ра $PdCl_2$. Продолжая перемешивание, добавляют 5%-ный водн. р-р $NaHCO_3$ до полной нейтр-ции и продолжают подогревать при ~80° до тех пор, пока верхний слой р-ра не потеряет окраску, присущую ионам палладия. Затем добавляют к р-ру 1 *мл* 35%-ного водн. р-ра формалина и подогревают его ~30 мин. при 70—80° до полного восстановления Pd, после этого отфильтровывают Pd, промывают его водой и сушат 2—3 часа при 100°. В смешанном р-рителе, состоящем из ксилола и диизобутилкарбинола в соотношении (в объемн. ч.) 50 : 50, растворяют 2-алкилантрахинон 150 *г/л*, в 30 *мл* полученного р-ра диспергируют 0,5 *г* катализатора (Pd) и, перемешивая с постоянной скоростью р-р, пропускают при 30° через него $H_2$ со скоростью 105 *мл/мин* на 1 *г* катализатора. В. Зломанов

6К60. **Окислительная установка для получения перекиси водорода циклическим способом.** Хирацука Кидзо, Касавара Дзэнъитиро, Исикава Кадзуо, Абэ Тэцуя. [Эдогава кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4120, 22.04.60.—После каталитич. гидрирования удаляют из р-ра катализатор и подают р-р в насадочную колонну. Одновременно противотоком к р-ру подают $O_2$ или же газ, содержащий $O_2$. Часть окисленного р-ра ($H_2O_2$) выводят из колонны, а остаток поступает в холодильник, где охлаждается до 20—30°. Охлажденный р-р $H_2O_2$ вместе с новой порцией исходного р-ра вновь подают в насадочную колонну и повторяют цикл. Предлагаемый метод устраняет перегрев р-ра при его окислении в колонне. При окислении исходного р-ра в колонне т-ра его повышается до 50—60°, при циркуляции же части получаемого в колонне р-ра $H_2O_2$, охлажденного в холодильнике до 20—30°, т-ра не превышает 35°. Дана схема. В. Зломанов

6К61. **Получение перекиси водорода методом барботирования с использованием катализатора в качестве насадки колонны.** Итахаси Такаси, Исикава Кадзуо [Эдогава кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4121, 22.04.60.—Р-р алкилантрахинона подвергают каталитич. гидрированию, удаляют из р-ра катализатор, полученный р-р, содержащий алкилантрагидрохинон, окисляют $O_2$ или воздухом, обогащенным $O_2$, и получают р-р, содержащий $H_2O_2$ и алкилантрахинон. При помощи воды из р-ра экстрагируют $H_2O_2$, смесь экстрагента с алкилантрахиноном вновь подвергают каталитич. гидрированию. Гидрирование производят путем пропускания смеси исходного р-ра с $H_2$ или с газом, содержащим $H_2$, через колонну с насадкой из катализатора. Пример. Через колонну с насадкой (100 *мл* порошка шпинели с размером частиц 10—20 меш + 6% Pd) сверху пропускают со скоростью 72 *мл/мин* исходный р-р (к смеси ксилола с диизобутилкарбинолом с соотношением 50 : 50 добавляют 2-этилантрахинон 50 *г/л*) и $H_2$ со скоростью 250 и 1000 *мл/мин*. В первом случае скорость гидрирования (адсорбция $H_2$ *мл*/катализатор *мл* в минуту) 1,04; во втором 1,13. Выход $H_2O_2$ соответственно 95,2 и 94,0%. В. Зломанов

6К62. **Очистка перекиси водорода.** Moore John W. Purification of hydrogen peroxide. [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2919975, 5.01.60.—Р-р $H_2O_2$, полученный в результате окисления органич. соединений с последующей экстракцией $H_2O_2$ водой, очищают дистилляцией от примеси С. Остаток после дистилляции, представляющий собой более конц. (50—75 вес.%) и более загрязненную $H_2O_2$, разбавляют водой до конц-ии < 40 вес.% $H_2O_2$ (разбавление не является абсолютно необходимым) и охлаждают до $t < 10$ (обычно ~0°) для предотвращения разложения $H_2O_2$. К полученному р-ру добавляют активированный уголь (0,5—10 *г* на 100 *г* р-ра $H_2O_2$), перемешивают до удаления основного кол-ва примесей, а затем отделяют сорбент от р-ра фильтрацией. Т. Кувшинова

6К63. **Очистка перекиси водорода, полученной методом окисления.** Хирацука Кидзо, Мацумура Сиро, Касавара Дзэнъитиро, Одзава Нориаки. [Эдогава кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2361, 17.03.60.—Из водн. р-ра $H_2O_2$ удаляют методом экстрагирования низкокипящими (с т. кип. > 50—< 120°) и труднорастворимыми в воде (< 0,1% при 20°) углеводородами примесь высококипящих р-рителей. Затем отделяют от р-ра $H_2O_2$ низкокипящие углеводороды, продувают сквозь р-р газ ($N_2$ или воздух) и удаляют остатки низкокипящих углеводородов. Пример. 100 *мл* 35%-ного (по весу) водн. р-ра $H_2O_2$ и 100 *мл* смешанного р-рителя (диизобутилкарбинолксилол и 10% 2-этилантрахинона) несколько минут интенсивно взбалтывают в делительной воронке, после чего на некоторое время смесь оставляют в покое. Если отделить нижний осветленный слой р-ра $H_2O_2$ от верхнего слоя смешанного р-рителя, то водн. р-р $H_2O_2$ будет иметь сильный запах диизобутилкарбинола и беловатую окраску. 100 *мл* этого водн. р-ра $H_2O_2$ смешивают с 100 *мл* 35%-ного водн. р-ра очищ. $H_2O_2$, добавляют 100 *мл* насыщ. р-ра $C_6H_6$, интенсивно встряхивают, некоторое время оставляют в покое и отделяют $C_6H_6$ от водн. р-ра $H_2O$. Получают совершенно прозрачный р-р $H_2O_2$ со слабым запахом $C_6H_6$. 100 *мл* полученного водн. р-ра $H_2O_2$ заливают в колбу емк. 200 *мл* с двумя отверстиями: одно (ниже уровня р-ра) для нагнетания воздуха, второе для удаления его. 10 мин. продувают сквозь р-р воздух со скоростью 400 *мл/мин*. После этого р-р $H_2O_2$ подогревают до ~50° и получают совершенно прозрачный р-р, не имеющий запаха. В. Зломанов

6К64. **Производство боргидрида лития.** Noth Heinrich. Improvements in and relating to the production of lithium borohydride. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 834283, 4.05.60.—Боргидрид кальция реагирует с галогенидом лития (LiCl или LiBr) при молярном соотношении 1 : 1,7—2,5. Взаимодействие протекает при т-рах ⩽ 200° в среде полярного р-рителя (эфира с дипольным моментом > 1,2—тетрагидрофурана и диметиловых эфиров гликолей) при абсолютном отсутствии воды и, предпочтительно, в отсутствие кислорода, который перед началом р-ции следует вытеснить из колбы инертным газом. Продукты р-ции представляют собой р-р боргидрида лития и осадок галогенида кальция, которые разделяют фильтрованием или центрифугированием. Затем из р-ра отгоняют р-ритель и осадок боргидрида лития очищают экстракцией. В. Герцовский

6К65. **Непрерывная очистка раствора поваренной соли от примесей.** Нагатэ Митикадзу, Индзима Токудзо, Самэдзима Сэйси. [Канэфути кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7579, 29.08.59.—Установка состоит из ряда соединенных последовательно горизонтальных резервуаров. Р-р поваренной соли движется с линейной скоростью ~10 *см/сек*, проходя через фильтрующий слой. Пример. Для очистки от $SO_3$ р-р поваренной соли с

конц-ией NaCl 300 *г/л* и уд. в. 1195—1200, содержащий $SO_3$ 10—14 *г/л*, MgO 100—500 *мг/л*, CaO 100—500 *мг/л*, поступает в первый резервуар установки, на дне которого имеется слой $CaSO_4$ (толщина ~80 *см*), а затем по переливной трубе во второй резервуар (р-р содержит $SO_3$ 3,4—4,4 *г/л*, MgO 100—500 *г/л*, CaO 2,1—2,7 *г/л*). Одновременно во второй резервуар по той же трубе непрерывно поступают р-р NaOH (конц-ия 550 *г/л*) со скоростью 22—66 *л/час* и р-р $Na_2CO_3$ (конц-ия 150 *г/л*) со скоростью 850—1080 *л/час*, которые реагируют с MgO и CaO, содержащимися в р-ре, образуя $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$. После этого р-р проходит через слой $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$ толщиной ~110 *см*, находящийся на дне второго резервуара установки, и после осветления по переливной трубе поступает в третий резервуар, где проходит через фильтрующий слой, и поступает в четвертый резервуар, где вновь проходит через фильтрующий слой, и выводится из установки. Очищ. р-р содержит (в *мг/л*): CaO 10—15, MgO 5—8; содержание $SO_3$ уменьшается в 3 раза. Дана схема. В. З.

**6К66. Способ и устройство для получения перекиси щелочного металла.** Örnhjelm Runar Mauritz Rafaelsson. Tapa ja laite alkaliperoksidin valmistamiseksi. [Kymin O/Y]. Фин. пат. 30568, 29.02.60.—Перекись щел. металла получают окислением органич. в-в (гидроазобензол) кислородсодержащим газом (или кислородом) в присутствии щелочи. Образующуюся перекись щел. металла отделяют, а окисленное органич. в-во восстанавливают амальгамой щел. металла и снова направляют в процесс. Устройство обеспечивает окисление требуемого кол-ва гидроазобензола и отсутствие оседания на дно образующихся кристаллов перекиси щел. металла. Дана схема. М. Т.

**6К67. Способ получения фосфатов щелочных металлов.** Huber Hans. Verfahren zur Gewinnung von Alkaliphosphaten. [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 1061305, 24.12.59.—$AlPO_4$ (полученный из сульфатов Al и щел. металла и природного фосфата) в смеси с сульфатом щел. металла нагревают при 500—1000° в восстановительной атмосфере $H_2$ или газов, содержащих $H_2$. Затем известными способами: а) полученный $H_2S$ перерабатывают в $H_2SO_4$; б) продукт спекания выщелачивают водой и из р-ра получают ортофосфат щел. металла и $Al(OH)_3$. Пример. $2AlPO_4 + 4K_2SO_4 + 16H_2 = 2K_3PO_4 + 2KAlO_2 + 4H_2S + 12H_2O$ (1). $2K_3PO_4 + 2KAlO_2$(твердые) $\xrightarrow{H_2O}$ $2K_3PO_4 + 2KOH + 2Al(OH)_3$ (2). $2K_3PO_4 + 2KOH + 0,5Al(OH)_3 \xrightarrow{H_2O} 2K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ (твердый) $+ 2KOH + 0.5Al(OH)_3$ (3). $2KOH + 0,5Al(OH)_3 + CO_2 = K_2CO_3 + 0,5Al(OH)_3 + H_2O$ (4). $2K_3PO_4 \cdot 7H_2O + 3CO_2 = KH_2PO_4 + K_2HPO_4 + 3KHCO_3$ (твердый) (5). $2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ (6). При многократном возврате р-ра $Al_2(SO_4)_3$ в цикл для разложения природного фосфата р-р обогащается U, V, Mn и др. Е. Бруцкус

**6К68. Экстракция солей тяжелых металлов из водных растворов.** Ziegler Max. Verfahren zur Extraktion von Schwermetallsalzen aus wäßriger Lösung. Пат. ФРГ 1057106, 22.10.59.—Водн. р-ры солей тяжелых металлов I и II групп периодич. системы Менделеева или Co, Ni, Pd и Pt смешивают с аминозамещенными бензол(или нафталин)сульфокислоты или их Na-солей, а также с избытком алифатич. амина. Образовавшиеся сульфонаты металлов извлекают органич. р-рителями. Пример. В р-р соли ($CuCl_2$ конц-ии 5 *г/л*) добавляют бензолмоносульфокислоту (конц-ия 20 *г/л*) и бутиламин до нейтр. р-ции, а затем избыток алифатич. амина (бутиламин, дибутиламин, трибутиламин, пропилбутиламин или дипропилбутиламин) до установления конц-ии его 10 *г/л*. После перемешивания образуется темно-синий р-р, из которого экстрагируют соль Cu несмешивающимися с водой р-рителями (метиленхлорид, бензол или диизопропилкетон). Водная фаза обесцвечивается; Cu содержится в экстракте, окрашенном в синий цвет. Приведены примеры извлечения метиленхлоридом фиолетовой Co-соли, а также экстракции солей Ni, Zn, Pd, Ag, Cd и Pt. В. Елинек

**6К69. Непрерывное получение роданата аммония.** Кавамура Масао, Симатакэ Сабуро, Футаи Киёси. [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3873, 18.04.60.—Смесь $CS_2$ с 30—60%-ным водн. р-ром $NH_3$ (мол. соотношение $CS_2 : NH_3 = 1 : 3$) непрерывно подают в реактор, откуда прореагировавшая смесь поступает в аппарат для разложения тиокарбоната. После разложения отделяют образовавшийся в процессе р-ции газ, из которого в спец. аппарате извлекают $NH_3$. Р-р поступает в десульфуратор, где получают водн. р-р $NH_4CNS$. Пример. В футерованный стеклом реактор с мешалкой подают $CS_2$ со скоростью 76 *кг/час* и 50%-ный водн. р-р $NH_3$ со скоростью 136 *кг/час;* в реакторе поддерживают т-ру ~75°. Массу ~10 мин. интенсивно перемешивают, затем прореагировавший р-р поступает в футерованный стеклом аппарат для разложения тиокарбоната, где поддерживают т-ру 110°. После завершения р-ции разложения (~1 час) р-р поступает в эвапоратор, где газ отделяют от р-ра. Затем р-р поступает в десульфуратор, где он вступает в непосредственный контакт с водяным паром и очищается от $H_2S$ и остаточного $NH_3$; после этоого р-р подают в фильтровальную установку, откуда непрерывно выводят в виде 35%-ного р-ра $NH_4CNS$. Газ из эвапоратора вместе с газом из десульфуратора поступает в сорбционную колонну, где $NH_3$ абсорбируется 50%-ной $H_2SO_4$ и в виде 34,5%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$ выводится из колонны. Не поглощенный серной к-той газ из колонны подается в спец. аппарат и после обезвоживания в виде $H_2S$ поступает в газовую горелку, где сгорает в $SO_2$, которая поступает в приемник для дальнейшей утилизации. Выход $NH_4CNS$ (35%-ный водн. р-р) 68,4 *кг/час*, $(NH_4)_2SO_4$ (34,5%-ный водн. р-р) 145 *кг/час*. Дана схема установки. В. Зломанов

**6К70. Использование отработанной серной кислоты и рапы, полученных при очистке нефти, для получения MgO.** Йокота Нобуо. [Сикоку касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2263, 15.3.60.—Отработанную серную к-ту, содержащую органич. в-ва, смешивают с рапой и путем разложения извлекают HCl. Твердые в-ва, получаемые при разложении, прокаливают при 1400—1500° и извлекают из них MgO. Пример. 300 *кг* конц. рапы загружают в печь и добавляют к ней при перемешивании небольшими дозами 140 *кг* отработанной $H_2SO_4$ и ведут р-цию при ~20°, причем образуются HCl (газ) и шлам, содержащий $MgSO_4$, Mg-соли органич. сульфокислоты, непрореагировавший $MgCl_2$ и $H_2SO_4$. Так как р-ция разложения смеси при ~20° не завершается, то шлам подогревают до 150—180° и продолжают р-цию разложения. Соли сульфокислоты карбонизируются, а $MgCl_2$ частично разлагается, причем образуются MgO и смесь, состоящая из $MgSO_4$ и неразложившегося шлама. Эту массу нагревают в печи до 500—600°, в результате чего HCl (газ) улетучивается и остается твердая масса, содержащая $MgSO_4$, MgO, небольшое кол-во солей щел. металлов и C. Массу загружают в печь и обжигают при 1400—1500°, при этом происходит разложение $MgSO_4$, восстановление его углеродом и улетучивание солей щел. металлов. В результате получают клинкер, содержащий 95—99,5% чистого MgO. Выход обожженной MgO равен 35—40 *кг*, выход HCl (газ) 200 *кг*. HCl (газ) направляют в сорбционную колонну, где получают 31,5%-ную HCl (к-та). Дана схема установки. В. Зломанов

**6К71. Производство диборана и боргидрида кальция.** Noth Heinrich. Improvement in and relating to the production of boron hydride compounds. [Impe-

rial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 834282, 4.05.60.—При циклич. процессе произ-ва $B_2H_6$ из $Ca(BH_4)_2$ и $Ca(BH_4)_2$ из $B_2H_6$ р-р, содержащий 0,5—1,5 молей $Ca(BH_4)_2$, взаимодействует при т-ре $> 40°$ с галогенидом бора [$Ca(BF_4)_2$]; в качестве р-рителя для $Ca(BH_4)_2$ применяют эфиры, имеющие дипольный момент $> 1{,}2$ (тетрагидрофуран и диметиловые эфиры гликолей). $Ca(BF_4)_2$ предварительно растворяют в реакционном р-ре; р-цию проводят с дефлегмацией паров. В конце р-ции диборан удаляют из реакционной смеси дистилляцией. Для произ-ва $Ca(BH_4)_2$ р-р борана контактируют с тонкоизмельченной суспензией $CaH_2$ в каком-либо из вышеупомянутых р-рителей. Р-цию проводят при т-ре $> 40°$ с дефлегмацией паров. По окончании р-ции твердые частицы удаляют центрифугированием или фильтрованием. Обе р-ции проводят при отсутствии водяных паров, $O_2$ и $CO_2$, которые предварительно вытесняют из реакционного сосуда азотом. В течение всей р-ции через систему пропускают азот или инертный газ. Выход $Ca(BH_4)_2$ 95,5% от теоретического. В. Герцовский

6К72. **Получение нитрида бора.** Lauzau Wilbur R. Production of boron nitride. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2922699, 26.01.60.—В расплав дициандиамида и $NH_4Cl$, взятого для подавления вспенивания (молярное отношение 1 : 2), вводят $B_2O_3$ (2—4 моля на моль дициандиамида) и нагревают (1600°) в атмосфере азота до полного прекращения выделения газов. Выход BN 65% от теоретического. П. Новиков

6К73. **Способ получения трехзамещенного ортофосфата алюминия.** Huber Hans, Keller Helmut, Rohlfs Hans Adolf. Verfahren zur Herstellung von tertiärem Aluminiumorthophosphat. [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 1052373, 3.09.59.—Доп. к пат. (РЖХим, 1960, № 6, 22997). Природный фосфат (марокканский фосфорит) нагревают (5 час. при т-ре кипения) при добавлении воды вместо испарившейся и перемешивании в смеси с водн. р-ром избытка $Al_2(SO_4)_3$; в конце р-ции pH должен составлять 2,5—2,9 для того, чтобы образовавшийся $AlPO_4$ остался в р-ре. Образовавшийся гипс отделяют фильтрованием и промывают водой, подкисленной $H_2SO_4$. Горячий фильтрат разбавляют водой вдвое, нагревают до кипения, отделяют легко фильтрующийся $AlPO_4$, промывают его водой и сушат. Можно также проводить процесс в присутствии $H_2SO_4$, взятой в кол-ве, необходимом для превращения избытка CaO в фосфате (несвязанной с $P_2O_5$) в соответствующую Ca-соль. Е. Бруцкус

6К74. **Способ получения трехзамещенного ортофосфата алюминия.** Huber Hans, Dewald Wolfgang. Verfahren zur Herstellung von tertiärem Aluminiumorthophosphat. [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 1052374, 3.09.59.—Доп. к пат. (РЖХим, 1960, № 6, 22997). При применении водн. кислого р-ра Al-соли, содержащего также Fe, сначала обрабатывают р-ром часть природного фосфата (0—80% в зависимости от содержания $P_2O_5$ в р-ре) при т-ре от 50° до т-ры кипения. Полученный р-р (вместе с нерастворимым остатком) нагревают под давлением при т-ре $< 250°$ (160—220°), причем осаждается почти все Fe и немного Al в виде $FePO_4$ и $AlPO_4$ соответственно. После отделения осадка р-р с незначительным содержанием Fe используют для разложения остальной части природного фосфата в соответствии с основным патентом. Е. Бруцкус

6К75. **Способ получения трехзамещенного ортофосфата алюминия.** Huber Hans, Keller Helmut. Verfahren zur Herstellung von tertiärem Aluminiumorthophosphat. [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 1052375, 1052376, 3.09.59.—Доп. к пат. (РЖХим, 1960, № 6, 22997).

Пат. 1052375. Сначала водн. р-ром $Al(NO_3)_2$ или $AlCl_3$ обрабатывают 33—67% стехиометрич. кол-ва природного фосфата (считая на $Al_2O_3$) в присутствии минер. к-ты, взятой в кол-ве, необходимом для нейтр-ции избытка CaO в фосфате (несвязанной с $P_2O_5$); при этом образовавшийся $AlPO_4$ растворяется в избытке Al-соли; нерастворимый остаток ($SiO_2$, гипс) отделяют. После разбавления и (или) под давлением р-р нагревают для осаждения $AlPO_4$, который отделяют. Из маточного р-ра с помощью $H_2SO_4$ или $Al_2(SO_4)_3$ осаждают Ca. Оставшийся р-р Al-соли используют для разложения природного фосфата.

Пат. 1052376. Для получения $AlPO_4$ с миним. содержанием Ca разложение природного фосфата р-ром Al-соли проводят в присутствии избытка минер. к-ты сверх кол-ва, необходимого для нейтр-ции избытка CaO в фосфате, несвязанной с $P_2O_5$. Е. Бруцкус

6К76. **Производство чистого кремния.** Macphee Malcolm, Bolger Derek Edwin. Improvements in the manufacture of pure silicon. [Standard Telephones and Cables Ltd]. Англ. пат. 833621, 27.04.60.—Пары Zn и $SiCl_4$ подают по двум параллельным кварцевым трубам в горизонтально расположенный цилиндрич. реактор, помещенный в муфельную печь. Т-ра внутри реактора 1000—1100° (1020°). У входа в реактор расположена перегородка, образующая со стенками реактора узкий кольцевой зазор и направляющая пары к стенкам реактора таким образом, что не происходит излишней турбулизации потоков и смешение их идет за счет диффузии. Это способствует получению крупных чистых кристаллов Si, которые откладываются на стенках реактора. Предложено устройство, автоматически выравнивающее давление. Дана схема. В. Герцовский

6К77. **Получение кремния высокой чистоты.** Яно Томосабуро, Комацу Акитоси, Ямада Сюдзи. [Сёва дэнко кабусики кайся]. Японск. пат. 4112, 22.04.60.—В полую кварцевую трубку вставляют вторую кварцевую трубку или стержень из SiC и нагревают до 1000°, затем продувают $TaCl_5$ и ведут восстановление в атмосфере $H_2$ или подвергают термич. разложению в атмосфере $SiHCl_3$ (или $SiJ_4$, $SiCl_4$). Пример. В кварцевую трубку с внутренним диам. 6 *см* и длиной 30 *см* вставляют кварцевую трубку с внешним диам. 3 *см* и длиной 30 *см*. Во внутреннюю трубку вставляют электронагреватель, герметически закрывают с обоих концов кольцевое пространство между стенками трубок, оставляя только лишь небольшие отверстия для прохода газа. После этого включают ток и, пропуская через кольцевое пространство трубок чистый $H_2$, нагревают внутреннюю трубку до 1000°; пропускают в течение 10 мин. через пространство между трубками $TaCl_5$ со скоростью 30 *мл/сек*, а после этого 4 часа смесь $SiHCl_3$ и $H_2$ в мол. соотношении 1 : 2 со скоростью 50 *мл/сек*, в результате чего тонкая пленка, состоящая из Si высокой чистоты, легко отделяется от стенки внутренней трубки. Выход Si 60% от кол-ва $SiHCl_3$. В. Зломанов

6К78. **Очистка циркониевых руд от гафния.** Procédé d'enlevement de hafnium des matières contenant du zirconium. [I. E. Newnham]. Бельг. пат. 555138, 12.02.60.—Руду, содержащую тетрагалогениды Zr ($ZrCl_4$), восстанавливают 4 часа порошкообразным цирконием (Mg, Al, Zn, $ZrCl_2$) в сосуде из нержавеющей стали при 430° в атмосфере аргона или под вакуумом. Сосуд охлаждают до 300° подачей воды в змеевик, укрепленный с внутренней стороны крышки. При этом $HfCl_4$ и непрореагировавший $ZrCl_4$ конденсируются на поверхности змеевика. Т-ру в сосуде снижают до 150°, вводят сухой аргон, снимают крышку и удаляют $HfCl_4$ сублимацией или растворением в минер. к-те. Внутреннюю поверхность крышки и змеевик смывают спиртом, высушивают и вновь закрывают сосуд. Затем его нагревают под вакуумом до 200°, отключают вакуум и поднимают т-ру до 500°. При этом $ZrCl_2$ пре-

вращается в нелетучий $ZrCl_2$ и $ZrCl_4$, конденсирующийся на поверхности змеевика. В течение 3 час. т-ру по временам поднимают до 650° для превращения $ZrCl_2$ в $ZrCl_4$ и Zr. Сосуд охлаждают до 150°, вводят аргон и удаляют крышку с холодильником, на поверхности которого сконденсирован очищенный от гафния $ZrCl_4$. Е. Яхонтова

6К79. **Получение фосфатов.** Edwards James W. Method of producing phosphates. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2916354, 8.12.59.—Смесь Na-фосфатов (кроме Na-полифосфатов) с мол. отношением $Na_2O:P_2O_5$ 1,5—1,8 (1,6—1,7) и $Na_2O:H_2O$ (конституционная) < 10 (< 5), напр. смесь $NaH_2PO_4$ и $Na_2HPO_4$, нагревают при относительно низкой т-ре 200—470° (250—450°) до получения продукта, содержащего $Na_5P_3O_{10}$ преимущественно в форме I (так называемой «высокотемпературной форме»), обычно получаемой при т-рах > 470; это достигают путем ограничения времени нагрева, после чего продукт быстро охлаждают до т-ры < 150° (< 100°). Содержание формы I в продукте определяют «методом повышения т-ры» (РЖХим, 1955, № 12, 23261); оно должно составлять: при содержании формы I 10% ⩾ 8,5°, при 20—50% 11—18,5°, при > 50% ⩾ 18,5°. Приведены диаграммы. Г. Рабинович

6К80. **Способ получения азотно-фосфорнокислых соединений.** Weldes Friedrich, Köster Alfred. Verfahren zur Herstellung von Stickstoff-Phosphorsäure-Verbindungen. [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1064042, 11.02.60.—Дополнение к пат. (РЖХим, 1960, № 14, 57733). В водн. р-р $NH_3$ подают $P_2O_5$ в виде суспензии в жидкости, несмешивающейся с водой; при этом получается продукт с повышенным содержанием N в амидной или имидной формах. Пример. К 400 *мл* насыщ. при 0° водн. р-ра $NH_3$ при охлаждении смесью льда и NaCl и сильном перемешивании добавляли в течение 30 мин. суспензию 40 *г* $P_2O_5$ в 400 *мл* $CCl_4$ такими порциями, чтобы т-ра была ⩽ 15° и одновременно добавляли 2 *л/мин* $NH_3$ (газ). По окончании перемешивания реакционная смесь быстро разделилась на 2 слоя: верхний — почти прозрачный водн. р-р продукта р-ции и нижний — $CCl_4$, который можно применять вновь без очистки. После разделения из водн. р-ра добавлением 200 *мл* $CH_3OH$ осадили продукт р-ции, отфильтровали его, высушили и получили 50 *г* продукта, содержащего 28,2% P и 16,1% общего N, из них 25,8% в амидной или имидной формах. Г. Рабинович

6К81. **Приготовление окиси хрома.** Melvill Francis L. Process of preparing chromic oxide. [Leonard J. Buck, Inc.]. Пат. США 2921838, 19.01.60.—Хромат или бихромат щел. металла смешивают с $Al_2O_3$, $Al(OH)_3$ или $AlPO_3$. Алюминия в реакционной смеси должно хватить для полного связывания в алюминат содержащегося в хромате (бихромате) щел. металла. Предпочтительно иметь 13—18%-ный (от стехиометрически необходимого) избыток Al. Смесь в присутствии восстановителя ($H_2$, CO или пары низшего алифатич. спирта, продукты окисления которого представляют собой при т-ре р-ции газообразные в-ва) нагревают до 550—650°, после чего начинается экзотермич. р-ция, скорость которой регулируют, разбавляя восстановитель инертным газом. Применение газообразных восстановителей исключает попадание в $Cr_2O_3$ нерастворимых примесей. По окончании процесса восстановления продукты р-ции выщелачивают водн. р-ром NaOH (KOH). Осадок $Cr_2O_3$ отделяют от полученного р-ра. Щел. алюминатный р-р обрабатывают при ~90° слабокислым реагентом ($CO_2$ или бикарбонатом щел. металла), осаждая $Al_2O_3$, $Al(OH)_3$ или их смесь. Этот осадок возвращают в цикл, смешивая с очередной порцией хромата (бихромата). Раствор карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов концентрируют, получаемые соли используют при производстве хроматов. Метод позволяет получать $Cr_2O_3$ высокой чистоты; выход по Cr 87—92%. И. Магидсон

6К82. **Производство хлора.** Diprose Gordon. Chlorine manufacture. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 844789, 17.08.60.—$NO_2$ (газ) при т-ре 21° и атмосферном давлении взаимодействует с твердым $NH_4Cl$, содержащим ⩽ 5% $H_2O$ (2—2,5%) по р-ции $NH_4Cl + 2NO_2 \rightarrow NH_4NO_3 + NOCl$. Затем NOCl окисляют, получая $Cl_2$ и $NO_2$, которые разделяют, напр., фракционной дистилляцией. Пример. Смесь, состоящую из 2675 ч. твердого $NH_4Cl$ и 53,5 ч. $H_2O$, загружают на пористое основание вертикальной стеклянной трубки. Медленно вращающаяся мешалка поддерживает смесь в непрерывном движении. Т-ру поддерживают ~20°. 4770 ч. жидкого $NO_2$ испаряют и $NO_2$ (газ), проходя через пористое основание, взаимодействует с твердыми частицами $NH_4Cl$. Газообразные продукты р-ции абсорбируют р-ром NaOH. Кол-во $H_2O$ дважды пополняют (всего добавляют 26,75 ч. $H_2O$) через 0,75 и 1,5 часа для возмещения потерь на испарение. 97,2% $NH_4Cl$ переходит в $NH_4NO_3$. Отходящие газы содержат NOCl 3180 ч. и $NO_2$ 300 ч. И. Денисова

6К83. **Получение двуокиси хлора с применением катализатора.** Сасаки Рёкити. [Ходотани кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4119, 22.04.60.—Водный р-р соли хлорноватой к-ты восстанавливают соляной к-той или HCl (газ) в присутствии катализатора — соединения марганца при конц-ии его 0,05—0,25 *моль/л*. После окончания р-ции катализатор извлекают из отработанного р-ра и без дополнительного восстановления вновь вводят в цикл. Пример. В стеклянный генератор для генерации $ClO_2$ заливают водн. р-р $NaClO_3$ ($NaClO_3$ 500 *г/л*, NaCl 60 *г/л*) 1 *л*, к р-ру добавляют $Mn(OH)_3$ 24 *г*, смесь подогревают до 90° и продувают через нее смесь HCl (газ) с воздухом из расчета на 50 *г/л* $NaClO_3$ 370 *г* HCl (газ). Молярное соотношение $ClO_2:Cl_2$ в полученном газе 1,68, выход $ClO_2$ 95% от кол-ва $NaClO_3$, участвовавшего в р-ции. $Mn(OH)_3$ извлекают методом нейтр-ции из отработанного р-ра и вновь вводят в цикл. При использовании в качестве катализатора $Mn(OH)_3$, извлеченного из уже отработанных р-ров, мол. соотношение $ClO_2:Cl$ в полученном газе равно 1,67. В. Зломанов

6К84. **[Использование УФ-] излучения для получения хлорной кислоты.** Sandberg William A., Erikson Ted A., Riesz Charles H. Producing perchloric acid by irradiation. [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2925368, 16.02.60.—Реактор для получения $HClO_4$ вакуумируют, затем наполняют водяным паром до давления, соответствующего давлению водяного пара при ~20°, озоном до давл. 211 *мм* рт. ст. и хлором до общего давл. 396 *мм* рт. ст. Газовую смесь облучают до завершения р-ции УФ-светом с длиной волны λ = 2537 A, причем $O_2$ превращается в $O_3$. Продукты р-ции конденсируют при замораживании реакционного сосуда в жидком кислороде. П. Новиков

6К85. **Получение раствора кислого пирофосфата трехвалентного марганца.** Китахара Сабуро, Танино Коити. [Рикагаку кэнкюдзё]. Японск. пат. 4474, 30.05.59.—Соли двухвалетного марганца ($MnSO_4$, $MnCl_2$, $Mn_3(PO_2)_2$)обрабатывают смесью $H_3PO_4$ с $H_2SO_4$, добавляют $MnO_2$ или $KMnO_4$, подогревают и в результате р-ции $2KMnO_4 + 8MnSO_4 + 30H_3PO_4 + 2H_2SO_4 = 5Mn_2(H_2P_2O_7)_3 + 2KHSO_4 + 8H_2SO_4 + 23H_2O$ или $4MnO_2 + 4MnSO_4 + 24H_3PO_4 + nH_2SO_4 = 4Mn_2(H_2P_2O_7)_3 + (n+4)H_2SO_4 + 20H_2O$ получают р-р кислого пирофосфата трехвалентного марганца. Пример. К смеси 100 *мл* $H_3PO_4$ (уд. в. 1,7) и 100 *мл* $H_2SO_4$ (уд. в. 1,84) добавляют 1,0 *г* кристаллич. $MnSO_4$, подогревают до полного растворения $MnSO_4$ и охлаждают. К р-ру добавляют $KMnO_4$ 1,9 *г*. Смесь при непрерывном встряхивании постепенно нагревают до т-ры < 100° и ⩾ 10 мин. выдерживают при этом т-ре, а за-

тем 5 мин. при 70—100°, после этого, продолжая встряхивать, подогревают до 200°. Когда смесь перестанет пузыриться, ее в течение ~5 мин. выдерживают при 200—240°, после чего охлаждают до ~20°.

В. Зломанов

6К86. **Обработка железной руды, содержащей хром.** Огава Иосики, Муракоси Синъити). [Явата сэйтэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 2453, 15.04.59.—К водной пульпе руды добавляют небольшое кол-во к-ты или щелочи (эта операция не является обязательной), загружают в центрифугу с соплом, предназначенную для классификации руды мокрым методом, и при высокой скорости вращения распыляют пульпу, причем происходит разделение на пульпу бурого железняка (лимонита) и на пульпу хромита. Дана схема центрифуги. В. Зломанов

6К87. **Получение красной окиси железа.** Мацубара Асаити. [Уцу сода когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1378, 29.02.60.—К р-ру $FeCl_2$ добавляют порошок $CaCO_3$. Смесь заставляют прореагировать с кислородом, осаждают из р-ра $Fe(OH)_3$, который отделяют от р-ра и прокаливают. Пример. 1,4 *г* кристаллич. сульфата железа (состав в %: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 94,5, $MnSO_4$ 1,05, $TiO_2$ 0,26, $Fe_2(SO_4)_3$ следы), полученного в качестве побочного продукта при извлечении $TiO_2$ из ильменита, растворяют в 10 *л* воды, нагретой до 70°. К р-ру добавляют 1,1 *л* р-ра $CaCl_2$ (конц-ия 500 *г/л*) и отфильтровывают выпавшие кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и $TiO_2$. Берут 8,8 *л* фильтрата, представляющего собой р-р $FeCl_2$ (конц-ия 0,43 *моль/л*), добавляют 340 *г* $CaCO_3$, полученного в качестве побочного продукта при получении NaOH аммиачным способом, и через р-р при ~20° продувают воздух, причем $FeCl_2$ переходит в $Fe(OH)_3$ и выпадает из р-ра. Р-р слегка подкисляют добавлением HCl (к-та). Осадок отделяют от р-ра и прокаливают при 800°. Чистота полученной красной окиси железа 99,6%. В. Зломанов

6К88. **Получение красной окиси железа.** Ямамото Хироя. Японск. пат. 1379, 29.02.60.—Раствор $FeSO_4$, полученный в качестве побочного продукта при извлечении из титановых руд $TiO_2$ сульфатным методом, обезвоживают, получая $FeSO_4 \cdot H_2O$. Затем $FeSO_4 \cdot H_2O$ измельчают до частиц размером 100—200 меш и обжигают во вращающейся печи. Пример. Во вращающуюся печь диам. 150 *мм* и длиной 6 *м* непрерывно подают $FeSO_4 \cdot H_2O$ со скоростью 4 *кг/час* и противотоком к нему смесь $Cl_2$ с воздухом со скоростью 5 *л/час* $Cl_2$ и 5 *л/час* воздуха. Т-ра 650°, продолжительность обжига 1 час, выход $Fe_2O_3$ 95%. Для получения более интенсивной окраски окиси железа пользуются газовой смесью с более высокой конц-ией $Cl_2$ (10 и 20 *л* $Cl_2$ на 5 *л* воздуха). В. Зломанов

См. также: Редкоземельные элементы и их получение 6В1. Произ-во Hf, V, Cr, Ta, Ti, Zr, Nb, Mo, W 6И172

## УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

6К89. **Удобрения во Франции в 1957—1960 гг.** Vergnaud Henri J. Les engrais en France en 1957—1960. «Ind. chim.», 1960, 47, № 518, 269—276 (франц.).—Приведены данные о произ-ве и потреблении N, $P_2O_5$ и $K_2O$, а также отдельных видов удобрений. Г. Рабинович

6К90. **Промышленность азотных удобрений в плане развития народного хозяйства в 1960—1965 гг.** Martin T. Industria de ingerăşĭminte de azot în planul de dezvoltare a economiei naţionale în anii 1960—1965. «Rev chim.» (RPR), 1960, 11, № 7, 373—374 (рум.)

6К91. **Об увеличении производства сернокислого аммония.** Юй Пэн-сян. «Шию ляньчжи, Shiyou lianzhi», 1960, № 6, 13—14 (кит.)

6К92. **Производство сульфата аммония — побочного продукта.** Bradley D. The manufacture of byproduct sulphate of ammonia. «Gas J.», 1960, 303, № 5064, 433—437 (англ.).—Приведены схемы и описание произ-ва $(NH_4)_2SO_4$ по полупрямому методу. Газ, очищенный от смолы и содержащий ~1% $NH_3$, подогревается до 60° и с добавлением $NH_3$ (из дистилляционных колонн для газовой воды) поступает в сатуратор, где поддерживается конц-ия $H_2SO_4 < 5\%$ и т-ра, при которой не происходит конденсации паров воды. Для получения однородных по размеру кристаллов через сатуратор с помощью насоса производят циркуляцию р-ра и, кроме того, р-р в сатураторе перемешивают газом, подаваемым через кольцевой распределитель. Сатуратор изготовлен из мягкой стали, выложен свинцом и футерован кислотоупорным кирпичом для защиты от эрозии. Периодически сатуратор (не останавливая выдачу соли из него) «промывают», подавая избыток воды и к-ты, но не повышая конц-ии к-ты; при этом растворяются образующиеся мелкие кристаллы и соль, инкрустирующаяся на стенках, и уменьшается перепад давления (на старых установках промывку производили раз в смену в течение 2 час. без выдачи продукта, повышая конц-ию к-ты до 10—15%). Кристаллы вместе с р-ром из конуса сатуратора при помощи эжектора подают в кристаллоотделитель, откуда они поступают в центрифугу непрерывного действия, а затем в пневматич. сушилку Ройстона, где при помощи воздуха, нагретого до > 49° и подаваемого со скоростью 81 *м/сек*, высушиваются от влажности 3,3 до 0,067%. Из бункера сушилки кристаллы поступают в упаковочную машину. Продукт содержит (в %): N ⩾ 21, $H_2SO_4$ ⩽ 0,025, воды ⩽ 0,25.

Г. Рабинович

6К93. **Использование техники высоких давлений в синтезе аммиака (для завода азотных удобрений в Птолемаиде).** Кёлер Ф. «Биомеханики эпитеорисис», 1960, 26, № 308, 359—377 (греч.)

6К94. **О гигроскопически активной поверхности гранулированных удобрений.** Pawlikowski Stefan, Szymonik Stefan, Chomiakow Anatol. O czynnej higroskopijnie powierzchni granulowanych nawozów sztucznych. «Chem. stosow.», 1960, 4, № 2, 243—252 (польск.; рез. русск., англ.).—Исследовано влияние размера гранул $NH_4NO_3$ и известково-аммиачной селитры на «гигроскопически активную» поверхность и на скорость поглощения влаги. Установлено, что скорость поглощения влаги уменьшается, если при хранении навалом гигроскопичные гранулированные удобрения покрыть слоем порошковидного продукта. Библ. 6 назв. Из резюме авторов

6К95. **Кондуктометрическое определение $NH_4NO_3$ в удобрениях — аммиачной и известково-аммиачной селитрах.** Hrubeš Pavel, Kleinová Lidmila. Konduktometrické stanovení $NH_4NO_3$ v dusičnanu amonném hnojivém a v ledku amonném s vápencem. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 9, 473—474 (чешск.; рез. русск., англ.).—Разработан быстрый метод определения содержания общего N в указанных удобрениях с помощью кондуктометра Шандера — Пржидала. Результаты, полученные этим методом, соответствуют результатам метода Деварда. Из резюме авторов

6К96. **Определение содержания общего азота и различных его форм в жидких удобрениях.** Slater J. D., Hill J. S., Sesso D. C. Determination of total nitrogen and nitrogen distribution in fertilizer solutions. «J. Agric. and Food Chem.», 1960, 8, № 3, 175—17 (англ.).—Разработан быстрый и точный метод анализа азотных жидких удобрений. Мочевину определяют видоизмененным методом после гидролиза ее с помощью уреазы, $NH_3$ — оттонкой по Къельдалю, нитрат-

ный N — обработкой сплавом Деварда с последующей отгонкой по Къельдалю. Разработан также метод отбора проб указанных удобрений в полиэтиленовый сосуд, причем несмотря на высокую упругость пара р-ров получаются хорошие результаты. Библ. 10 назв.

Из резюме авторов

6К97. **Жидкие азотные удобрения и их применение в сельском хозяйстве.** Кильман Я. И., Клевке В. А. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 2 (14), 21—28.—Обзор. Данные о произ-ве, применении и внесении в почву жидких азотных удобрений (ЖАУ) в США и СССР. Приведены схемы произ-ва: 1) аммиакатов на основе $NH_4NO_3$; 2) аммиакатов на основе $NH_4NO_3$ и $Ca(NO_3)_2$; 3) $NH_3$-воды, а также результаты опытов по определению эффективности ЖАУ и техно-экономич. расчетов, проведенных в СССР. Авторы считают наиболее доступным ЖАУ $NH_3$-воду, применение которой, однако, становится экономически нецелесообразным при увеличении расстояния железнодорожных перевозок $>400—500$ *км* с последующей доставкой к месту потребления автомобильным транспортом $>30—40$ *км*. Библ. 21 назв.

Г. Рабинович

6К98. **Применение воздушных сепараторов увеличивает выход фосфорита.** Vandenhoeck Paul. Pneumatic classifiers reclaim phosphate. «Farm Chemicals», 1960, 123, № 9, 60—62 (англ.).—Приведены схемы и описание воздушных сепараторов фирмы Buell Engineering Co., установленных American Agricultural Chemical Co. на руднике в Пиерс (шт. Флорида, США) для разделения фосфорита, уловленного в циклонах вращающихся сушилок, на 2 фракции: $>0,15$ *мм* и $<0,15$ *мм*, которые поступают затем в отдельные силосы (крупная вместе с фосфоритом, выходящим из сушилок). Крупная фракция содержит $\sim 5\%$ мелкой, а мелкая $\sim 6\%$ крупной. Указаны преимущества установки сепараторов.

Г. Рабинович

6К99. **Развитие производства суперфосфата в США за последние пятьдесят лет.** Jacob K. D. Fifty years of superphosphate in the United States. «Commers. Fertilizer», 1960, 101, № 3, 24—30 (англ.).—Обзор. Приведены данные о произ-ве простого и двойного суперфосфатов в период 1910—1959 гг. В 1959 г. простой суперфосфат вырабатывали 217 з-дов (в 1914 г. 257), а двойной суперфосфат — 14 з-дов. Продукция этих з-дов в 1959 г. составляла соответственно 1265 и 810 тыс. *т* усвояемой $P_2O_5$. Библ. 26 назв.

Е. Бруцкус

6К100. **Получение суперфосфата из сыннуского апатита и апатита Вьетнама. Сообщение I.** Зу Чан Хван «Хвахак ка хвахак конон, Ж. химии и хим. пром-сти», 1960, 4, № 3, 61—70 (кор.)

6К101. **Жидкие сложные удобрения на основе азотнокислотного разложения фосфатов.** Набиев М. Н., Глаголева А. Ф. «Узб. химия ж., Узб. хим. ж.», 1960, № 4, 3—8 (рез. узб.).—Приведены результаты вегетационных опытов, которые показывают, что вытяжки, полученные при азотнокислотной переработке фосфоритов Каратау или апатита, при использовании их в качестве удобрения для подкормки хлопчатника так же эффективны, как суперфосфат и $NH_4$- и К-селитры. Библ. 15 назв.

Из резюме авторов

---

6К102. **Предупреждение слеживания сульфата аммония.** Сэгава Акира, Накамура Дзёдзи, Мицусима Тосисукэ. [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8873, 2.10.59.—Поверхность кристаллич. $(NH_4)_2SO_4$ покрывают путем распыливания ровным слоем какого-либо растворимого органич. соединения хрома, напр. $[Cr(H_2O)_6]\cdot(HCOO)_3$, $[Cr(H_2O)_6]\cdot(CH_3COO)_3\cdot 6H_2O$, $Cr_2(C_2O_4)_3 6H_2O$ или их смесью из расчета 0,0004—0,008% от общего кол-ва $(NH_4)_2SO_4$. Внесение указанных добавок в 10—20 раз уменьшает степень слеживания $(NH_4)_2SO_4$. М. Гусев

6К103. **Способ превращения роданида аммония в сульфат аммония.** Grosskinsky Otto, Huck Georg, Klempt Walter, Schmitz Wilhelm. Verfahren zur Umsetzung von Ammoniumrhodanid zu Ammoniumsulfat. [Bergwerksverband G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1064932, 25.02.60.—$NH_4SCN$, полученный при поглощении HCN из коксового газа р-ром $NH_4$-полисульфида, превращают в $(NH_4)_2SO_4$ по р-ции: $NH_4SCN + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + COS$ при 105—120° (110°); причем для предупреждения образования побочных продуктов (S и персульфоциановой к-ты), загрязняющих продукт, $NH_4SCN$ добавляют к $H_2SO_4$ (78%-ной) в таком кол-ве, чтобы р-р практически не содержал свободных SCN-ионов. Конц-ию $H_2SO_4$ ($>40\%$) поддерживают, добавляя к р-ру $SO_3$, конц. $H_2SO_4$ и (или) $NH_4SCN$ в виде конц. р-ра или в твердом виде. Р-цию можно проводить в сатураторе для получения $(NH_4)_2SO_4$.

Г. Рабинович

6К104. **Способ получения удобрений, содержащих фосфат и другие питательные вещества.** Nees Hugo, Geiersberger Karl. Verfahren zur Herstellung phosphathaltiger Mehrnährstoffdüngemittel. [Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1017188, 24.03.60.—При получении удобрений с соотношением $CaO : P_2O_5 = 1,8—2,4$ (CaO в виде $CaSO_4$ в расчет не принимается) разложением природного фосфата $HNO_3$, одной или в смеси с $H_2SO_4$, или (и) $H_3PO_4$, с последующим выделением части $Ca(NO_3)_2$ известным способом и аммонизацией пульпы, при pH 2,5—6,0 добавляют $B(OH)_3$ или соединение, дающее в реакционной среде борат-ионы, в кол-ве 0,1—0,3 *г-атом* B на 1 моль $P_2O_5$. Для усиления стабилизирующего действия $B(OH)_3$ и получения легко текучей пульпы добавляют также растворимые соли Mg, Al, Fe (II) или (III), предпочтительно двух металлов, в кол-ве 0,02—0,12 *г-атом* металла на 1 моль $P_2O_5$, напр. (в *г-атом*): B 0,1—0,15, Mg 0,02—0,04 и Al 0,02—0,04. Соли металлов добавляют при соответствующих оптимальных pH: Mg при pH 4,5—6, Al и Fe (III) при 2,5—3. К-соли добавляют при pH 4—6.

Г. Рабинович

6К105. **Добавление аммиака к реакционной массе при получении фосфорно-азотного удобрения.** Ямамото Сотоо, Дои Кэндзи. [Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 9331, 17.10.59.—К 100 ч. природного фосфата добавляют 120 ч. $HNO_3$. При помощи системы трубопроводов и центробежного насоса полученная суспензия непрерывно циркулирует из реактора в трубопроводы и из трубопроводов в реактор. В трубопровод, вблизи центробежного насоса, к циркулирующей суспензии добавляют $NH_3$ с таким расчетом, чтобы pH р-ра составлял 1,5—6,0. По мере циркуляции суспензии $NH_3$ постепенно переходит в $NH_4NO_3$. Приведена схема.

М. Гусев

6К106. **Способ улучшения текучих свойств высокоаммонизированной пульпы, полученной при разложении природного фосфата в производстве полных удобрений.** Karbe Kurt, Boos Wilhelm. Verfahren zur Verbesserung der Fließeigenschaften hochammonisierter Phosphataufschlußgemische bei der Herstellung von Mehrnährstoff-Düngemitteln. [Gewerkschaft Victor]. Пат. ФРГ 973443, 18.02.60.—Для улучшения текучих свойств пульпы, полученной азотнокислотной переработкой природных фосфатов с последующей ее аммонизацией, и для облегчения дальнейшей ее переработки перед достижением pH $\approx 5$ (4—5) к пульпе добавляют KCl или $KNO_3$ в кол-ве 20—50% от веса природного фосфата. При аммонизации пульпы до pH $>5$, напр., для конверсии $Ca(NO_3)_2$ в $CaCO_3$ действием $NH_3$ и $CO_2$ при наличии KCl можно уменьшить кол-во добавляемого к пульпе стабилизатора — $MgSO_4$, а при использовании технич. KCl, содержащего $MgSO_4$, можно обойтись без стабилизатора.

Е. Бруцкус

6К107. **Способ получения вещества для опудривания гигроскопичных удобрений, поглощающего влагу**

и не разрушающего краситель. Schaafhausen Jürgen, Banthien Hans. Verfahren zur Herstellung eines saugfähigen und farbenbeständligen Pudermittels für hygroskopische Düngemittel. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1065437, 10.03.60.—Тонкоизмельченный известняк (частицы размером ~0,03 *мм*) смешивают с 70—95%-ной $H_3PO_4$ или с кислыми фосфатами в таком соотношении, чтобы полученное опудривающее в-во содержало 2—20% (10%) $P_2O_5$; затем в-во сушат. К к-те или фосфату можно добавить краситель, напр. нафталиновый зеленый, в кол-ве 40—60 *г* на 1 *т* удобрения, напр. известково-аммиачной селитры. Г. Рабинович

**6К108. Получение из природных фосфатов удобрения мочевина — гипс и раствора мочевина — фосфорная кислота.** Икэно Рёто, Кадзи Кэндзи. [Таки сэйхисё]. Японск. пат. 3817, 18.04.60.—Природный фосфат обрабатывают смешанным р-ром $CO(NH_2)_2$ и $H_2SO_4$ или смешанным р-ром, состоящим из $CO(NH_2)_2$, $H_2SO_4$ и $H_3PO_4$. Содержание отдельных компонентов смеси регулируют так, чтобы фосфорная к-та составляла 5—47%, $CO(NH_2)_2$ 25—75% и вода 50—5%. Когда смесь прореагирует, продукт мочевина — гипс (I) отделяют от р-ра мочевина — фосфорная к-та (II). Пример. К 1 *кг* измельченного природного фосфата [73% $Ca_3(PO_4)_2$] добавляют 3 *кг* 34,2%-ной $H_3PO_4$, 1 *кг* 98%-ной $H_2SO_4$ и 5,4 *кг* $CO(NH_2)_2$. Смесь перемешивают 3 часа при 60°, после чего охлаждают до комнатной т-ры. Полученную пульпу разделяют на центрифуге и получают ~3,7 *кг* I и ~6,6 *кг* р-ра II. Состав I (в %): $H_2O$ 2,31, общий N 27,85, общая $P_2O_5$ 2,56, лимоннорастворимая $P_2O_5$ 2,36. Состав I после его промывки водой (в %): $H_2O$ 1,52, общий N 28,50, N в форме мочевины 28,47, общая $P_2O_5$ 0,61, лимоннорастворимая $P_2O_5$ 0,55. Состав р-ра II (в %): $H_3PO_4$ 24,0, $CO(NH_2)_2$ 50,3, $H_2O$ 25,3. М. Гусев

**6К109. Получение удобрения из окиси магния.** Нисикава Ясусигэ. Японск. пат. 6213, 17.07.59.—К $MgSO_4$, доломиту, $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$ или их смеси добавляют неорганич. соединения, содержащие Si, Mn, B, Cu, Zn, Fe, Mo или смеси этих соединений. Смесь нагревают при 50—300° и гранулируют или отверждают. Пример. Смесь состава (в *кг*): $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 45, доломит 40, диатомовая земля 4, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 10, бура 1, нагревают до 250° и получают 72 *кг* эвтектич. смеси, которую гранулируют или отверждают и измельчают. Состав удобрения (в %): MgO водорастворимый 9,5, MgO лимоннорастворимый 10,0, CaO 22, $SiO_2$ 4, $B_2O_3$ 0,03, $MnO_2$ 5,3, $CO_2$, $SO_3$ и $Na_2O$ следы. М. Гусев

**6К110. Обработка рапы для производства удобрений.** Мураяма Кадзуо, Ито Тэрухико, Накаи Рэйдзо. [Бэппу кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 159, 14.01.60.—Из рапы вначале удаляют бор, в результате чего получают рапу следующего состава (в *г*/100 *см*$^3$): MgO 10,75, $MgCl_2$ 20,50, $MgSO_4$ 6,46, KCl 3,60, NaCl 5,39 и $B_2O_3$ 0,074. К 1 *т* рапы добавляют 640 *кг* $(NH_4)_2SO_4$ и небольшое кол-во воды, смесь нагревают до полного растворения $(NH_4)_2SO_4$, а затем охлаждают и получают 970 *кг* кристаллич. комплексной соли следующего состава (в %): N 7,28, MgO 10,76, $K_2O$ 1,35, Cl 1,59, $SO_4$ 50,20, $B_2O_3$ 0,001. Маточный р-р после отделения указанной выше соли концентрируют выпариванием, выделившийся осадок сушат и получают 350 *кг* комплексной соли, содержащей (в %): N 18,04, $K_2O$ 3,47, MgO 1,10, Cl 52,70, $SO_4$ 6,87 и $B_2O_3$ 0,198. М. Гусев

**6К111. Получение удобрения из сульфата марганца.** Томиока Сигэнори. Японск. пат. 1776, 5.03.60.—К измельченной марганцевой руде добавляют (можно и не добавлять) магнезит или какой-либо минерал, содержащий MgO, напр. серпентин. Смесь обрабатывают $H_2SO_4$. Пример. К 100 *кг* руды (в пересчете на сухое в-во), содержащей Mn-карбонат (Mn 47,10%, $SiO_2$ 5,01%, $H_2O$ 9,0%), добавляют 80 *кг* 85,6%-ной $H_2SO_4$. После перемешивания смесь оставляют на 2 суток в покое, получают 148 *кг* продукта, содержащего (в %): $Mn_{общ}$ 31,50, водорастворимый Mn 27,96, $SiO_2$ 3,42, $H_2SO_{4\,общ}$ 0,21, вода 9,6. М. Гусев

---

См. также: Получение $(NH_4)_2SO_4$ из $NH_3$ коксового газа 6М86. Данные по использованию природного газа для произ-ва удобрений 6М222

## ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редактор *В. Д. Матвеев*

**6К112. Кремне-медные катализаторы и возможности значительной экономии меди.** Лайнер Д. И., Малышева Л. А., Сотникова Л. И. «Цветн. металлы», 1960, № 8, 70—72.—Изучены возможности уменьшения содержания меди в сплаве кремне-медного катализатора без снижения его каталитич. активности. Сплавы готовили из меди (марки МО) и кремния (марки Кр1) плавлением в высокочастотной индукционной печи в тиглях, выточенных из угольных электродов. Отливали образцы сплава в вертикальные чугунные изложницы. Плавление проводили без флюсов; т-ра расплава перед разливкой 1550—1600°. Установлено, что сплавы с небольшим содержанием меди (~3%) обладают высокой производительностью процесса (142 *г*/*кг*·*час*) при крайне низком выходе целевого продукта $(CH_3)_2SiCl_2$ (6,9%). При увеличении содержания меди в сплаве от 5 до 10% активность повышается. Установлено, что активность катализатора кремний — медь, содержащего 10% Cu, 90% Sn, не ниже, чем у стандартного сплава — катализатора, содержащего 20% Cu. Н. Ширяева

**6К113. Изучение гранулированного плавленого железного катализатора. III. Влияние диффузии жидкой фазы на процесс синтеза углеводородов.** Chang Lin-yang, Chi Chin-shü. «Жаньляо сюэбао, Ranliao xuebao, Acta focalia sinica», 1960, 5, № 2, 132—142 (кит.; рез. англ.).—Исследовано изменение активности железного плавленого катализатора в зависимости от условий синтеза углеводородов. Установлено, что в начальный период синтеза при объемной скорости CO 1000 час$^{-1}$ и при степени конверсии ~90% коэф. активности поверхности катализатора составляет 0,98; в конце р-ции, когда микро- и макропоры катализатора закрываются пленкой высокомолекулярных в-в и кокса, общая скорость р-ции определяется скоростью диффузии жидкой фазы к порам и коэф. активности уменьшается до 0,082. Рассчитанный коэф. диффузии равен $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ *см*$^2$/*сек*, что находится в удовлетворительном соотношении с эксперим. величиной. В случаях, когда общая скорость процесса определяется скоростью диффузии, уровень активности катализатора прямо пропорционален корню квадратному из произведения коэф. диффузии, коэф. уд. скорости р-ции и эффективной поверхности катализатора. Отмечено, что поскольку коэф. диффузии слабо изменяется при изменении т-ры, железный катализатор вследствие большой уд. поверхности и высокой активности пригоден для процесса синтеза углеводородов в условиях высоких объемных скоростей реагентов. Библ. 22 назв. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 13, 53147. Из резюме авторов

**6К114. Влияние содержания закиси никеля на активность алюмоникелевых катализаторов в процессе деструктивной гидрогенизации при невысоких давлениях.** Кацобашвили Я. Р., Попов А. А. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 7, 1607—1613.—Изучено влияние содержания активного компонента в катализаторе на глубину деструктивной гидрогенизации нефти и на свойства получаемых продуктов. Опыты про-

водили на алюмоникелевых катализаторах, которые приготовляли смешением влажных осадков гидроокисей Ni и Al. Смешанный гель центрифугировали, формовали и прокаливали. Готовые таблетки в форме цилиндриков диам. 1,2 и высотой 1,3 *мм* содержали 5—20% NiO. Насыпной вес 0,59—0,68 *г/см³*, уд. поверхность 110—156 *м²/г*, объем пор 0,544—0,712 *см³/г*. Испытания катализаторов проводили на туймазинской нефти с плотностью 0,8478, содержанием S 1,40%. Опыты были проведены на полупромышленной установке непрерывного действия с объемом реактора ~250 *мл*. Продолжительность опытов 2 час., давл. 30 *ат*, подача водорода 1000 *л/кг* сырья; объемная скорость менялась от 1 до 3. При этом для катализатора, содержащего 5% NiO, степень десульфуризации менялась от 24 до 74%, для катализатора с 10% NiO — от 39 до 73% и для катализатора с 20% NiO — от 46 до 82%. Графо-аналитич. исследование процесса показало, что скорость р-ций при 393° заметно возрастает при увеличении кол-ва NiO в образце; при т-ре 432° и особенно при 470° состав катализатора практически не влияет на скорость р-ции. Установлено, что с точки зрения превращения сырья наиболее целесообразно использовать образцы с содержанием 10—12% NiO; состав катализатора не влияет на общий выход продуктов гидрогенизации. Найдено, что потребление водорода падает с ростом скорости подачи сырья на катализатор; процент сульфируемых увеличивается с ростом скорости при постоянной т-ре, а при постоянной скорости подачи сырья дает минимум при 432°. Иодные числа растут с увеличением т-р при постоянной скорости, а если т-ра постоянна, дают максимум при объемной скорости равной 2. В. Герцовский

**6К115. Комплексный азотнокислотный метод переработки ангренских глин с получением глинозема и аммиачной селитры.** Исматов Х., Чижиков Д. М. «Узб. химия ж., Узб. хим. ж.», 1960, № 4, 9—16 (рез. узб.).—Технологическая схема включает в себя следующие стадии: обжиг, выщелачивание р-ром $HNO_3$ обожженной глины, нейтр-цию р-ра аммиаком и гидролитич. осаждение суммы гидратов окисей алюминия и железа, растворение $Al(OH)_3$ р-ром NaOH с оставлением $Fe(OH)_3$ в осадке и извлечение глинозема из алюминатного р-ра выкручиванием по Байеру. По разработанной схеме обеспечивается извлечение $Al_2O_3$ в пределах 92—94% и получение глинозема, чистого по железу (0,015%). Оптимальная т-ра обжига глины 700°. Показана возможность обжига глины в условиях псевдоожиженного слоя. Выщелачивание обожженных глин осуществляют методом агитации или перколяции. При перколяционном способе исключается операция отделения кислых р-ров от плохо фильтрующегося кремнеземистого остатка и уменьшается расход воды для промывки. Установлены оптимальные условия выщелачивания обожженных глин при агитации: конц-ия $HNO_3$ 40%, кол-во ее 125% от стехиометрич., т-ра 110°, продолжительность процесса 2 часа (при перколяции процесс длится 9—10 час.). Р-ры $NH_4NO_3$ с конц-ией 40—50% используют в качестве удобрения. Из резюме авторов

**6К116. О взаимодействии геленита с содой при высоких температурах.** Кожевников Г. Н. В сб. «Материалы Всес. совещания по химии и технол. глинозема, 1958». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 71—78.—Для определения оптимальных условий спекания составляли смеси синтетич. геленита с содой с мол. отношением $Na_2O : Al_2O_3 = 0,6—1,2$. Спекание производили при т-рах 1000—1200° и продолжительности 30—120 мин. в силитовой печи в платиновых тиглях. Условия выщелачивания спеков: продолжительность 30 мин., т-ра 70°, отношение Ж : Т в пульпе для выщелачивания 10 : 1. Выщелачивание производили 0,5 н. NaOH. По окончании выщелачивания р-ры фильтровали. Установлено, что с увеличением конц-ии соды и т-ры спекания извлечение глинозема в р-р растет до молярного отношения $Na_2O : Al_2O_3 = 1$, а затем уменьшается и тем быстрее, чем выше т-ра спекания. Потери щелочи и $Al_2O_3$ возрастают с увеличением т-ры, конц-ии соды и продолжительности спекания. Исследование вещественного состава кристаллооптич. и рентгеноструктурными методами показало, что в случае недостатка соды оставшийся геленит образует твердый р-р с $Na_2O \cdot Al_2O_3$. В случае избытка щелочи последняя образует вначале твердый р-р с $\beta 2CaO \cdot SiO_2$, а при дальнейшем увеличении конц-ии $Na_2O$ в спеке образуются тройные соединения. Изучена диаграмма состояния системы геленит — $Na_2O$. При вводе соды в расплавленный шлак для обеспечения высоких выходов $Al_2O_3$ и миним. потерь щелочи необходимо дозировать определенное кол-во $Na_2O$ и осуществлять медленное охлаждение расплава. Снижение т-ры плавления шлаков при вводе соды в расплав создает предпосылки для нормального осуществления этого процесса. Н. Ширяева

**6К117. Некоторые свойства сульфидно-алюминатных растворов.** Рубан Н. Н. В сб. «Материалы Всес. совещания по химии и технол. глинозема, 1958». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 23—30.—Получены новые данные о плотности и вязкости сульфидно-алюминатных р-ров. Опыты по растворению гидроокиси алюминия в р-рах $Na_2S$ и NaOH иллюстрируют правило осадка, характерное для коллоидных закономерностей, что подтверждает ур-ние диссолюционной пептизации — коагуляции В. Д. Пономарева: $x = a(1 - e^{-Km})$, где $x$ — кол-во в-ва, коагулировавшее из р-ра при добавлении новой порции геля $m$, $a$ — максим. растворимость, $K$ — константа коагуляции, $e$ — основание натуральных логарифмов. Рассчитанное значение константы коагуляции показывает, что константа эта не зависит от конц-ии $Na_2S$ и NaOH, взятых для растворения. Сульфидно-алюминатные р-ры в известных пределах представляют собою сложную систему, одним из компонентов которой является золь гидроокиси алюминия. Из резюме автора

**6К118. Обескремнивание растворов алюмината натрия.** Шварцман Б. Х., Волкова Н. С. В сб. «Материалы Всес. совещания по химии и технол. глинозема, 1958». Новосибирск. Сиб. отд. АН СССР, 1960, 125—138.—При атмосферном давлении и 15-час. экспозиции приемлемая глубина обескремнивания (кремниевый модуль 420—600) достигается лишь при содержании в р-ре $Al_2O_3$ 80—100 *г/л*, $Na_2O_{общ}$ 240—250 *г/л* и $Na_2O_{карб}$ 150—180 *г/л* и неудовлетворительна при наличии карбоната калия. Добавка извести в кол-ве 20 *г/л* не вносит существенных изменений. Обескремнивание р-ров, содержащих 100 *г/л* $Al_2O_3$, при повышенной т-ре (7 *атм*) в течение 3 час. в присутствии добавок карбонатов натрия и калия (вес. отношение $Na_2O : K_2O = 3 : 1$) обеспечивает получение кремниевого модуля порядка 400, но изменение кол-ва карбонатов от 20 до 156 *г/л* не оказывает влияния на процесс. Более эффективные результаты обескремнивания при повышенной т-ре для р-ров, содержащих 100 *г/л* $Al_2O_3$ в присутствии карбонатов калия и натрия, достигаются при добавке 10 *г/л* извести. Изменение содержания карбонатов при этом сказывается лишь при снижении $R_2O_{карб}$ (по $Na_2O$) до 7 *г/л*, при 7 *г/л* $R_2O_{карб}$ происходит уменьшение кремениевого модуля до 320. Дана характеристика осадков, полученных различными авторами при обескремнивании, растворении кремнеземсодержащих материалов и разбавлении алюминатных р-ров. Показано влияние т-ры на процесс обескремнивания р-ров с различными каустич. модулями и содержанием кремнезема, а также влияние перемешивания пульпы после обескремнивания на степень очистки р-ров от кремнезема. Библ. 31 назв. Н. Ширяева

**6К119. Кристаллизация алюмината натрия.** Сажин В. С. В сб. «Материалы Всес. совещания по химии и технол. глинозема, 1958». Новосибирск. Сиб. отд. АН СССР, 1960, 41—46.—Применяются два способа выделения глинозема из алюминатных р-ров: разложение выкручиванием и карбонизация. Проведены опыты по кристаллизации алюмината натрия из маточных р-ров, имеющих после выкручивания каустич. модуль порядка 3,5. Опыты проводились при 45°; начальный каустич. модуль р-ров составлял 6,7—7,0. Высокий выход глинозема 80—85% за продолжительность кристаллизации 6—8 час. может быть получен из р-ров, имеющих начальную конц-ию по $Na_2O \geqslant 500$ *г/л*. Определено влияние начального каустич. модуля на выход глинозема. Так, при каустич. модуле, равном 9,42, за 10 час. кристаллизации выход глинозема составил 73,8%, а при $\alpha_{\text{кауст}}$, равном 3,71—92,2%, каустич. модуль в маточном р-ре повысился до 30—35. Наиболее приемлемым температурным режимом является снижение т-ры в процессе кристаллизации до 30°. Установлено также, что кремнезем является вредной примесью, резко замедляющей процесс кристаллизации.
Н. Ширяева

**6К120. Курьинская опока как адсорбент.** Шеина З. Г. «Тр. Горно-геол. ин-та. Уральский фил. АН СССР», 1960, вып. 35, 277—289.—Отмечены высокие адсорбционные свойства курьинской опоки, превосходящие адсорбционные свойства силикагеля в особенности при адсорбции из водн. р-ров. Определена уд. поверхность опоки. Указано ее применение для очистки трансформаторного и турбинного масел с эффективным снижением их кислотности. Для регенерации курьинскую опоку прокаливают при 800°. Регенерированная опока имеет несколько меньшую адсорбционную способность, чем свежая, но более высокую, чем у силикагеля. Опока имеет высокую твердость, слабо набухает, что позволяет ее применять в перколяционных установках (где применяют адсорбент с размером зерен ~5 *мм*). Библ. 14 назв.
Из резюме автора

**6К121. Лиофильность и адсорбционная способность активированных бентонитов Украины.** Быков С. Ф., Овчаренко Ф. Д. В сб. «Природн. минеральн. сорбенты». Киев, АН УССР, 1960, 146—158.—Изучены лиофильные и сорбционные свойства природных и активированных бентонитов методами теплот смачивания и структурно-сорбционного анализа. Проведены исследования по определению оптимальных условий активации украинских бентонитов Пыжевского, Горбского и Курцовского месторождений серной к-той с конц-иями: 5, 10, 15, 20, 25, 35%; расход $H_2SO_4$ на 100 *г* сухой глины 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80%; время контакта к-ты с глиной 3, 6 и 9 час. При оптимальном режиме глину обрабатывают 6 час. 25%-ным р-ром $H_2SO_4$ (расход $H_2SO_4$ составляет 75% к весу сухой глины) при 100°. Расход к-ты можно сократить на 50% за счет увеличения времени активации с 6 до 9 час. Термич. обработку образцов проводили в муфельной печи в течение 6 час. при 100, 200, 300, 400, 500, 600 и 700°. При нагревании бентонитов от 110 до 700° наблюдается резкое падение их лиофильности. Теплоты смачивания бентонитов водой уменьшаются при этом в 8 раз, бензолом — в 4 раза. Максим. сорбционная активность бентонитов проявляется при 200°, т. е. при т-ре, когда полностью удаляется адсорбционно связанная вода. Активирование бентонитов минер. к-тами обусловливает изменение пористой структуры вследствие растворения полуторных окислов и окислов металлов, что также приводит к увеличению кол-ва $SiO_2$ на 15—20% в его активной гидратной форме. У активированных бентонитов возрастает сорбционная емкость по сравнению с естественными в случае поглощения воды в 1,5 раза, бензола — в 3—4 раза; эффективная уд. поверхность при этом увеличивается в 5 раз. Активированные к-тами бентониты Пыжевского, Курцовского, Листвинского, Кутского и Горбского месторождений Украинской ССР показали высокие лиофильные и адсорбционные свойства. Библ. 7 назв.
Из резюме авторов

**6К122. Об оценке отбеливающих и каталитических свойств некоторых природных сорбентов.** Быков В. Т., Липкинд Б. А., Герасимова В. Г. «Тр. Дальневост. фил. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим.», 1960, вып. 4, 113—115.—Приготовлены пробы катализаторов, полученные методом активации их серной к-той. Предварительно подсушенную глину размалывают, просеивают через сито 75 меш. и активируют 10%-ной $H_2SO_4$. Активацию проводят 6 час. при 100°. После активации глину отмывают дистил. водой до отрицательной р-ции в промывной воде на $SO_4^{2-}$. Затем формуют, сушат и прокаливают 6 час. при 750°. Для оценки отбеливающих свойств испытуемых природных сорбентов проведены опыты по контактной доочистке масла селективной очистки в оптимальных условиях, принятых для данного процесса. Отбеливающая способность большинства природных сорбентов с повышением т-ры повышается. Наибольшую отбеливающую способность имеют хвалынский туф, трепел и суйфунит. После активации трепел дает степень обесцвечивания, равную 3,4 при т-ре отбеливания 100°.
Н. Ширяева

**6К123. Диспергирование металла и приготовление металлорганических катализаторов.** Patton Roland Granville, Cooper Wilfrid. Metallic dispersions and organometallic catalysts prepared therefrom. [Dunlop Rubber Co. Ltd]. Англ. пат. 836702, 9.06.60.—Расплавленный металлич. Na под слоем ксилола обрабатывают ультразвуком (200—500 *кгц*). Полученную дисперсию далее обрабатывают в присутствии пентана хлористым амилом. Приготовленный катализатор используют для полимеризации бутадиена. Пример. Металлич. Na помещают в контейнер, наполненный ксилолом, нагревают до 120° и подвергают обработке ультразвуком (300 *кгц*) от кварцевого генератора мощностью 100 *вт*. Диаметр диспергированных частиц натрия 2,5—5 μ.
В. Храмченков

**6К124. Получение в кипящем слое безводного хлорида алюминия.** Hille Joseph, Dürrwächter Wolfgang. Wirbelschichtverfahren zur Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid. [Badische Anilin — & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1061757, 31.12.59.—Безводный $AlCl_3$ приготовляют разложением в псевдоожиженном слое $\gamma$-$Al_2O_3$ смесью $Cl_2 + CO$ и (или) фосгеном в присутствии катализатора — расплава $AlCl_3$ в хлоридах щел. металлов. Большая часть частиц $\gamma$-$Al_2O_3$ должна иметь размеры $< 60$ μ с тем, чтобы максим. увеличение объема $Al_2O_3$ в псевдоожиженном слое составляло 40—55 (45—50)% от объема в спокойном состоянии. Можно применять также смесь измельченной и неизмельченной $Al_2O_3$.
В. Шацкий

**6К125. Производство катализатора для процессов гидрогенизации и дегидрогенизации.** Heinemann Heinz, Shalit Harold. Method of preparing a hydrogenation-dehydrogenation catalyst. [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2908654, 13.10.59.—Частицы активированной $\gamma$-$Al_2O_3$ с уд. поверхностью 60—100 *м²/г* и размером 2—13 *мм* импрегнируют водн. р-рами $H_2PtCl_6$ до получения 0,2—1,9%-ного содержания Pt в готовом катализаторе. Затем частицы обрабатывают водородом для полного восстановления соединений Pt до металла и нагревают далее 1—36 час. при 370—540° в атмосфере смеси, содержащей 25—75 об.% водяных паров, 10—75% $H_2$ и 65% $CH_4$, $C_2H_6$ или $C_3H_8$, до получения кол-ва хлоридов в катализаторе $< 0,1$ вес.%. Катализатор не обладает кислой р-цией и имеет высокую механич. прочность. Пример. Частицы активированной $Al_2O_3$ промывают 1 час р-ром $CH_3COOH$, а затем дистил. водой; далее их опрыскивают во вращающем-

ся барабане р-ром $H_2PtCl_6$, сушат 1 час при 135° и восстанавливают при 480° водородом. После этого фракцию катализатора диам. 4 *мм* обрабатывают 5 час. при 480° смесью 67% водяного пара и 33% $H_2$. Полученный катализатор применяют для конверсии и ароматизации. В. Герцовский

6К126. **Получение носителя катализатора.** Тамаэ Эйсиро, Араки Йосиро, Сагара Сёдзо. [Нитто кагаку когё кабусики кайся, Нитто кагаку кэнкюдзё]. Японск. пат. 4467, 30.05.59.—К кислой глине добавляют воду и какое-либо в-во, содержащее $SiO_2$ и обладающее высокой адсорбционной способностью, напр. силикагель или диатомит. Из полученной массы формуют носитель катализатора (напр., в виде полых цилиндров диам. 4 *мм* и высотой 7 *мм*), сушат 3 часа при 100—120° и прокаливают 1—7 час. (2 часа) при 500—1000° (800°). Полученный носитель имеет сопротивление на излом 190 *кг/см*², не изменяющееся при кипячении в воде. В. Зломанов

6К127. **Получение [аэрозоля] из тонкодисперсных частиц йодида серебра.** Dessens Henri. Procédé et dispositif pour l'obtention de particules d'iodure d'argent à l'état finement divisé. [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1217176, 2.05.60.—Аэрозоль AgJ, применяемый в метеорологии (для вызывания дождя), получают при сжигании распыленного р-ра AgJ в ацетоне. Процесс ведут при возможно более низкой т-ре, для чего воздух для инжектирования р-ра берут в меньшем кол-ве, чем это требуется для сжигания р-ра; остальную часть воздуха добавляют после инжекции. Получают частицы AgJ размером $\leqslant$ 0,1 μ. Установка состоит из резервуара с ацетоновым р-ром AgJ, регуляторов подачи р-ра и воздуха, форсунки, печи, футерованной огнеупорным материалом, и нагнетающего воздух вентилятора. И. Денисова

6К128. **Приготовление силиказолей.** Ahlberg Jacob Elston, Simpson Edgar A. Preparation of silica sols. [W. R. Grace & Co.]. Пат. США 2900348, 18.08.59.—Золь $SiO_2$, стабильный при конц-ии $SiO_2$ $\leqslant$ 30 вес.%, получают при неполной нейтр-ции р-ра силиката щел. металла р-ром $H_2SO_4$, взятой в кол-ве 70—95% от стехиометрически необходимого. Затем гель с pH 9—10 отмывают 16—40 час. деминерализованной водой от растворимых солей и медленно нагревают (при pH 9—9,5) до 95—100° в течение 10—18 час. в автоклаве. 98—100% геля переходит в гидрозоль (pH 9,3—9,5), который стабилизируют нагреванием в автоклаве при постоянной влажности и т-ре 160—210° в течение 45—90 (60) мин. и концентрируют. Полученный золь прозрачен. Его вязкость не повышается со временем. Размер мицелл золя контролируют изменением конц-ии золя при стабилизации. Пример. 1 *л* 29,7%-ной $H_2SO_4$ прибавляют к 12 *л* р-ра, содержащего 2,28 *л* силиката Na (плотность 40° Bé), с соотношением $SiO_2 : Na_2O$ = 3,25. Смесь затвердевает в течение 2 мин. Гель, содержащий 6,4% $SiO_2$ при pH 10,0—10,5, выдерживают 6 час., извлекают из жидкости, промывают деминерализованной водой со скоростью 11,3—15,5 *л/час*, загружают в закрытый контейнер и нагревают (pH 9,0—9,2) 6 час. при 70—80° и 10 час. при 95—100°. Полученный гидрозоль прокачивают через нагретый до 180° автоклав со скоростью 0,5 *л/час* (при pH 9,5—9,6) и упаривают в вакууме до конц-ии $SiO_2$ 28—40%. Приведены примеры. Ю. Голынец

6К129. **Производство ветлерита.** Wiig Edwin O., Morse Norman L. Whetlerite product and process. [United States of America as represented by the Secretary of War]. Пат. США 2920051, 5.01.60.—Для получения ветлерита, используемого в респираторных коробках газовых масок для поглощения $COCl_2$, ClCN, $H_3As$ и т. д., пропитывают активированный уголь р-ром, содержащим: Cu (в виде основного карбоната) в кол-ве 6—12%, $NH_3$ 6—15%, $AgNO_3$ 0,05—0,5%, органич. к-ту (винную, гликолевую или янтарную) 1—12%, окислы или соли Mo или V 1,5—10%, $CO_2$ (в виде $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$) 0—10%. Полученную массу обезвоживают, сушат и нагревают до т-ры > 200°. Пример. Активированный уголь с размером частиц 12—16 меш пропитывают в течение 0,5 часа 100 *мл* водн. р-ра, содержащего (в *г*): Mo в виде $(NH_4)_2MoO_4$ 2; основного карбоната Cu 10, $CO_2$ в виде $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ 10, $NH_3$ в виде $NH_4OH$ 10 и винной к-ты 5. Этот р-р приготовляют растворением одной половины $(NH_4)_2MoO_4$ в $H_2O$, а другой в $NH_4OH$. Добавляют $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ к водн. р-ру молибдата и перемешивают оба р-ра до полнооднородности, после чего в р-р вводят основной карбонат Cu и винную к-ту, затем р-р разбавляют водой до получения объема 100 *мл*. Далее массу центрифугируют, сушат 0,75 часа при 130° и 3,5 часа при 315°. И. Денисова

---

**См. также:** Катализатор гидроформинга, содержащий ZnO 6М286. Изготовление катализатора гидрообессеривания углеводородов 6М315. Катализатор для селективной гидрогенизации ацетилена 6М331

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

6К130. **Прогресс в области химических источников тока.** Euler Joachim. Fortschritte auf dem Gebiet der galvanischen Stromerzeuger. I. «Elektrotechn. Z.», 1960, B12, № 19, 462—467, 2. 4 (нем.; рез. англ., франц.).—Обзор малогабаритных одноразовых источников тока. Указывается на применение в качестве положительного электрода новых неорганич. и органич. в-в. В. Паланкер

6К131. **Конструкция и характеристики гальванического элемента «Купрон».** Cosma Gheorghe, Ulm Paunel. Construcţia şi performantele elementului galvanic «Cupron». «An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur.», 1959, № 22, 63—73 (рум.; рез. русск., франц.).—Приведены характеристики элемента (Э) «Купрон»: CuO р-р KOH (25%) | Zn. Э обладает строго постоянной э. д. с., способен работать при больших разрядных токах. Явление поляризации имеет место только при больших нагрузках, коротких замыканиях и в этом случае не превышает $10^{-2}$ *в*. Положительный полюс легко регенерируется и не разрушается при интенсивной разрядке. Общее внутреннее сопротивление Э колеблется в пределах 0,25—0,75 *ом*. Саморазряд Э практически равен 0. К недостаткам относятся: падение (*а/час*) емкости со снижением конц-ии электролита и рабочих т-р, необходимость применения чистых в-в (Zn и KOH). Я. Матлис

6К132. **Топливные элементы. II.** Adams A. M. Fuel cells. II. «Heating», 1960, 22, № 172, 116—118 (англ.).—Обзор высокотемпературных топливных элементов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 23, 92975. М. Тарасевич

6К133. **Новые типы аккумуляторов и гальванических элементов за рубежом.** Kubeš Jaroslav. Zahraniční novinky z oboru akumulátorů a článků. «Slaboproudý obzor», 1960, 21, № 6, 364—367 (чешск.).—Кратко описаны характеристики и области применения аккумуляторов и гальванич. элементов, изготавливаемых в Венгрии, Англии, США, Польше, Франции, ГДР и Японии. В. Герцовский

6К134. **Об улучшении некоторых эксплуатационных характеристик серебряно-цинковых аккумуляторов.** Романов В. В. «Вестн. электропром-сти», 1960, № 9, 26—29.—Исследовано влияние зарядки ассимметричным переменным током (АПТ) промышленной ча-

стоты на эксплуатационные характеристики серебряно-цинковых аккумуляторов (СЦА). Зарядка АПТ сокращает в несколько раз время формирования СЦА при их вводе в эксплуатацию. Разрядная емкость СЦА, заряженного АПТ в два раза больше на протяжении 5 циклов, чем при заряде постоянным током. Зарядка АПТ снижает начальное напряжение разряда с 1,82 до 1,64 *в*, увеличивая при этом разрядную емкость разряда на 20%. Это свойство сохраняется в течение 35 циклов. Н. Бардина

6К135. **О реакционной способности цинкового порошка. Сообщение 7. Химическая активность порошка, подвергнутого различным видам обработки. Сообщение 8. Изучение влияния условий электролиза на свойства электролитического порошка цинка.** Kubota Yoshio. «Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals», 1959, **23**, № 9, 542—545; 546—548 (японск.; рез. англ.).—7. Исследовано влияние нагревания в вакууме на хим. активность (ХА) Zn-порошков, полученных дистилляцией (I) и электролитически (II). ХА определялась по скорости растворения порошка в 3 н. HCl. Установлено, что ХА I увеличивается примерно в 3 раза после нагревания его в вакууме в течение 2 час. до 350°, а II — уменьшается в 3 раза. Увеличение времени нагревания I в вакууме до 5 час. снижает ХА. Измельчение I уменьшает ХА в 4 раза. ХА II почти не изменяется. Уменьшение активности сопровождается уменьшением дифракции рентгеновских лучей по оси (103).

*8.* Исследовано влияние перемешивания и т-ры при электроосаждении Zn-порошка из р-ра NaOH (300 *г/л*) и ZnO (15—70 *г/л*) на хим. активность полученного порошка. Активность определялась по скорости выделения водорода при взаимодействии Zn с р-ром HCl. Найдено, что при увеличении скорости перемешивания и т-ры активность порошка падает, а угол β для дифракции рентгеновских лучей по кристаллографич. оси (103) уменьшается. Максимально устойчивую активность имеет Zn-порошок, полученный из электролита, содержащего 15 *г/л* ZnO при D = 2—12 *а/см²*. Предыдущее сообщение см. РЖМет, 1960, № 9, 21306. Из резюме автора

6К136. **Об исследовании связанной воды в пастах свинцово-кислотных аккумуляторов.** Ikari Shinichi. Studies on the combined water in paste for lead storage batteries. «J. Electrochem. Soc. Japan. Overseas Ed.», 1959, **27**, № 7—9, E150—E152 (англ.); Transl. «Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan», 1959, **27**, 385.— Исследован состав гидратных соединений пасты PbO (тетрагональная $H_2SO_4$). Связанная вода определялась по изменению веса пасты при нагревании ее в вакууме при $10^{-2}$ — $10^{-3}$ *мм* Hg. В пастах, приготовленных высушиванием смеси PbO разб. $H_2SO_4$ при 70—80°, связанная вода выделяется при 120 и 170°. Пасты, приготовленные высушиванием на воздухе смеси PbO · $PbSO_4$, содержат воду, которая выделяется при 210°, что соответствует соединению $PbSO_4 \cdot 3PbO \cdot H_2O$. При 225° эти пасты выделяют $CO_2$, поглощенную при высушивании. Н. Бардина

6К137. **Основные сульфаты свинца в пастах свинцовых аккумуляторов.** Ikari Shinichi, Yoshizawa Shiro, Okada Shinzo. On basic lead sulfate in paste for lead storage batteries. «J. Electrochem. Soc. Japan. Overseas Ed.», 1959, **27**, № 7—9, E167—E169 (англ.); Transl.— «Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan», 1959, **27**, 426.—Рентгенографически исследованы хим. состав, стадии образования основных сульфатов свинца и термич. изменения паст для аккумуляторов. Паста PbO — $H_2SO_4$, содержащая 0—30% $PbSO_4$, состоит из нереакционноспособного PbO и $PbSO_4 \cdot 3PbO \cdot H_2O$ (I), содержащая 30—60% $PbSO_4$, состоит после сушки из I и $PbSO_4 \cdot PbO$ и, содержащая 60% $PbSO_4$, после сушки имеет состав $PbSO_4 \cdot PbO$ и $PbSO_4$. I образуется за 1,5 часа из красного PbO и за 2,5 часа из желтого PbO. До 60° паста, имеющая 25% $PbSO_4$, состоит из I, от 60 до 80° представляет собой смесь I и $PbSO_4$ и PbO. Паста с содержанием 31% $PbSO_4$ при всех т-рах имеет только $PbSO_4 \cdot PbO$. Разложение основных солей $PbSO_4$ при т-рах 150, 200, 230 и 400° в течение 4 или 20 час. показало, что I почти не изменяется до 200° за 4 часа и разлагается за 20 час. при 200°. Н. Бардина

6К138. **Формирование свежепастированных положительных электродов для свинцовых аккумуляторов.** Ikari Shinichi, Yoshizawa Shiro, Okada Shinzo. Formation of freshly pasted positive plate for lead storage battery. «J. Electrochem. Soc. Japan. Overseas Ed.», 1959, **27**, № 7—9, E186—E189 (англ.); Transl.— Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1959, **27**, 487.— Исследованы изменения хим. состава активной массы и формы кристаллов $PbO_2$ (I), образующихся при формировании (Ф) пастированных положительных пластин (П) свинцовых аккумуляторов. При Ф током 4,5 *ма/см²* П с кислотной пастой в $H_2SO_4$ уд. в. 1,07 при 15°, внутри П образуется I в форме орторомбич. кристаллов. Образование I начинается лишь после прохождения ~20% теоретически необходимого кол-ва электричества. Кристаллич. структура исходной PbO не оказывает влияния на ход Ф. Исследование поведения основных сульфатов Pb при Ф показало, что на образование орторомбич. I влияет не хим. состав пасты, но в гораздо большей мере степень пористости пастированных П. При Ф пастированных П, содержащих 10% $PbSO_4$ (II), в $H_2SO_4$ уд. в. 1,01—1,25 при 20, 24, 55 и 60° в течение 70 час. процентное содержание I растет с уменьшением уд. веса к-ты и увеличением т-ры. Размер кристаллич. частиц I связан с растворимостью II. При Ф П, содержащих 0,10 и 20% II, в $H_2SO_4$ уд. в. 1,070 и 1,005 током 4,5 *а/см²* при 15 и 60° в течение 70 час., в условиях, благоприятствующих образованию тетрагональной формы I, процентное содержание ее в отформированной П растет с увеличением содержания II в исходной П, а остаток PbO растет с уменьшением содержания II. Анализ кристаллич. структуры и размеров кристаллов, полученных после циклирования П с тетрагональной и ромбич. I, показал, что ромбич. I не является промежуточным соединением. Большая часть ромбич. I исчезает в течение первых циклов, при продолжающемся циклировании скорость исчезновения ромбич. I уменьшается. Размер кристаллов ромбич. I не изменяется во время циклирования. Разряд ромбич. I приводит к образованию II, а заряд II к образованию тетрагональной I. Ромбич. I образуется при окислении в твердой фазе частиц Pb решетки и PbO пасты и при окислении в жидкой фазе иона $Pb^{2+}$ в щел. среде. В. Левинсон

6К139. **Исследование фактора растяжения при образовании перекиси свинца на анодах свинцовых аккумуляторов.** Coustenoble A. Contribution à l'étude du facteur traction dans la péroxydation anodique du plomb. «Métaux (corros.-inds)», 1960, **35**, № 421, 309—316 (франц.).—Обзор. Рассмотрены причины разрушения положительных электродов в стартерных свинцовых аккумуляторах. Ю. Аронсон

6К140. **Высокочастотный кремниевый транзистор.** Little W. A. A PNP high-frequency silicon transistor. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 9, 789—791 (англ.)

6К141. **Получение поваренной соли из морской воды с использованием ионитов.** Судзуки Киёси, Хатакояма Мориёси. «Дэнки кэйсан», 1960, 28, № 2, 351—355 (японск.).—Обзор. Краткие сведения о получении NaCl (как сырье для получения $Cl_2$) из морской воды различными методами (выпариванием морской воды при повышенном давлении, концентрированием, вымораживанием с последующим выпариванием, концентрированием с применением ионитов с последующим выпариванием). М. Гусев

6К142. **Об электролитическом разложении воды при весьма низком напряжении при помощи порошковых**

электродов. Tomassi Witold, Zieleniewski Wojciech O. elektrolitycznym rozkładzie wody pod bardzoniskim napięciem przy zastosowaniu elektrod proszkowych. «Przem. chem.», 1960, **39**, № 7, 421—423 (польск.; рез. русск., англ.).—Применяя платиновые и угольные порошковые электроды в качестве катодов и анодов, производили электролиз воды при напряжении 0,1—0,2 *в* и *D* ~30 *а/м²* и 0,3—0,5 *в* при *D* ~150 *а/м²* при наличии обоих порошковых электродов. Для действующего таким образом электролизера была получена характерная форма кривой диаграммы силы тока, как функции напряжения электролиза.

Резюме авторов

6К143. **Окисление ионов брома в концентрированной буровой воде электрохимическим методом.** Тевосов С. П., Андрейко О. В. «Азәрб. кимја ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 2, 141—148 (рез. азерб.).—В связи с проблемой электрохим. выделения брома из буровых вод исследовано влияние *D*, продолжительности электролиза, р-ции среды и конц-ии бромидов на процесс окисления $Br^-$. Опыты проводились в цилиндрич. диафрагменном электролизере с графитовыми электродами и 3%-ным р-ром NaCl в качестве католита. Анолит — 5-кратно концентрированная подкисленная (pH 1,46) и неподкисленная (pH 7,55) буровая вода с конц. $Br^-$ = 0,5 *г/л*. Электролиз продолжительностью 5—45 мин. проводился при D = 2—8 *ма/см²*. Обнаружено, что в первые 5—10 мин. окисляются только ионы йода, а затем начинается выделение $Br_2$. Повышение $D_a$ с 2 до 8 *ма/см²* сокращает время выделения $Br_2$ с 45 до 10 мин. Выходы по продукту доходят до 90—100%, по току — до 40—45% в подкисленных водах и до 30—35 в неподкисленных. После почти полного окисления бромидов начинается выделение $Cl_2$. Полнота выхода $Br_2$ и степень загрязненности его $Cl_2$ определяется на этой стадии режимом процесса окисления. Высказано предположение о «хлорном механизме» процесса окисления, при котором первичным актом является разряд на аноде ионов $Cl^-$, а окисление $J^-$ и $Br^-$ — вторичный процесс взаимодействия с молекулами $Cl_2$ в р-ре.

С. Белевский

6К144. **К исследованию оптимальных условий электролитического получения чистого бихромата натрия.** Ciochina I. N., Ivascanu St., Ciureanu N., Marcu M. Contributo allo studio delle condizioni optimum per ottenere il bicromato sodico puro per via elettrolitica. «Cuoio, pelli, mater. conc.», 1960, **36**, № 3, 215—220 (итал.).—Исследовались условия получения $Na_2Cr_2O_7$ (I) путем электролиза с диафрагмой р-ра продукта щел. сплавления минер. хромитов. Анод — Pb, катод — Hg. Оптимальный выход **I получен при** конц-ии $Cr_2O_3$ $8{,}7 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, силе тока 0,5 *а*, *D*-1,88 *а/дм²*, времени электролиза 60 мин. В катодном пространстве получаются NaOH и $Cr_2O_3$. Чистота получающегося I 90,6%.

Б. Каплан

6К145. **Развитие гальванической промышленности.** Schnellenkamp Max. Die wirtschaftliche Entwicklung der galvanotechnischen Industrie. «Galvanotechnik», 1960, **51**, № 7, 319—326 (нем.).—Приводится экономич. обзор развития гальванич. пром-сти ФРГ в 1959 г. По сравнению с 1958 г. произ-во аппаратуры, приборов и принадлежностей возросло на 31,9%, произ-во химикатов — на 13,3%.

В. Паланкер

6К146. **Электронномикроскопические исследования в гальванотехнике.** Weiner Robert. Elektronenmikroskopische Untersuchungen über galvanische Probleme. «Galvanotechnik», 1960, **51**, № 10, 485—494 (нем.).—Обзорная статья. Библ. 19 назв.

М. М.

6К147. **Внутренние напряжения электроосажденных металлов.** Newell I. Laird. Stress in electrodeposited metals. «Metal Finish.», 1960, **58**, № 10, 56—61 (англ.).—Обзор. Рассмотрены методы измерения и расчета внутренних напряжений в электролитич. осадках Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni. Библ. 20 назв.

М. М.

6К148. **Анодное окисление алюминия.** Sacchi F. L'ossidazione anodica dell'alluminio. «Galvanotecnica», 1960, **11**, № 9, 193—205 (итал).—Обзор. Библ. 25 назв.

М. М.

6К149. **Анодирование алюминия и его сплавов. II. Анодирование алюминия. III.** Quattrone C. Ossidazione anodica dell' alluminio e sue leghe. II. Ossidazione anodica dell'alluminio. III. «Galvanotecnica», 1960, **10**, № 12, 295—297; **11**, № 1, 8—10 (итал.).—Обзор. Рассмотрены методы анодирования, наполнения, окрашивания и контроля качества анодных пленок. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, № 2, 31520.

Б. Л.

6К150. **Твердое анодирование.** Trankla Joseph E. You can get a harder anodize. «Aircraft and Missiles», 1960, 3, № 6, 48—49 (англ.)

6К151. **Твердое анодирование алюминия при постоянной мощности [источника тока].** Blumenfeld Martin A., Schurig W. Fred. Constant wattage hard anodizing of aluminum. «Plating», 1960, **47**, № 10, 1159—1165 (англ.).—Исследовался процесс твердого анодирования Al, проводимый в р-ре состава (в *г/л*): $H_2SO_4$ 130, $C_2H_2O_4$ 14 при постоянной мощности источника тока. Анодные пленки, получаемые таким методом на сплаве марки 6061-T6, обладают такой же твердостью и износостойкостью, как пленки, получаемые обычными методами при постоянной силе тока. Изучено влияние т-ры электролита, мощности используемого тока и времени анодирования на толщину получаемой пленки, а также зависимость пробивного напряжения и износостойкости пленки от ее толщины. Использование постоянной мощности вместо постоянной силы тока значительно сокращает время получения пленки заданной толщины. Оптимальные условия процесса: т-ра 5—10°, мощность тока 258 *вт/дм²*.

В. Левинсон

6К152. **Прочность сцепления покрытий с алюминием. II. Подготовка поверхности.** Meynis de Paulin J.— J. Le collage de l'aluminium. II. La préparation des surfaces. «Rev. aluminium», 1959, **36**, № 270, 1223—1233 (франц.; рез. англ., исп.).—Рассматриваются методы механич., хим. и электрохим. подготовки поверхностей изделий из Al и Al-сплавов, Mg и Mg-сплавов, Fe, Zn, нержавеющих сталей, Ti, Cu и Cu-сплавов. Часть I см. РЖМет, 1960, № 6, 13148.

З. Соловьева

6К153. **Серебрение. IV.** Quattrone C. Argentatura. IV. «Galvanotecnica», 1959, **10**, № 4, 94 (итал.).—Описаны методы подготовки поверхности различных металлов перед серебрением. Сообщение III см. РЖХим, 1959, № 22, 79199.

М. М.

6К154. **Гальванические покрытия металлами платиновой группы.** Trägårdh Uno. Elektrolytisk ytbeläggning med platinagruppens metaller. «Tekn. tidskr.», 1960, **90**, № 37, 995—996 (шведск.).—Обзор. Приведены составы электролитов и режимы осаждения Pt, Rh, Pd, Ir, Ru. Библ. 7 назв.

М. М.

6К155. **Основы гальваностегии. 53. Цианистые электролиты. 54. Цианистый электролит меднения, содержащий сегнетову соль. 55. Анализ цианистых электролитов для меднения. 56. Высокопроизводительные электролиты меднения.** Serota L. Science for electroplaters. 53. Complex cyanide baths. 54. The Rochelle salt bath. 55. Cyanide copper analysis. 56. High-efficiency copper cyanide. «Metal Finish», 1959, **57**, № 12, 75—78; 1960, 58, № 1, 73—75; № 2, 75—76, 79; № 3, 66—68; № 4, 76—79 (англ.).—*53.* Обзор.

*54.* Обзор. Рассмотрено влияние конц-ии компонентов ванны на допустимые интервалы pH; $D_K$; $D_a$; поведение анодов; применение нерастворимых анодов; $BT_a$; $BT_K$; составы ванн и режимы меднения.

*55.* Описаны методы определения Cu, $NaCN_{своб}$ карбонатов, сегнетовой соли, pH р-ра.

*56.* Рассмотрены электролиты меднения: цианистые, пирофосфатные и содержащие моноэтаноламин. Сообщение 52 см. РЖХим, 1961, 5К173.

М. М.

**6К156. Остаточные напряжения II и III рода в электролитических покрытиях.** Ордоков И. «Тр. Пржевальского пед. ин-та», 1957 (1958), вып. 5, 93—102.—Рентгенографическим методом было исследовано возникновение и развитие кристаллитных и элементарных искажений в Cu-покрытии. Исследовалось влияние силы тока (*I*) и времени электролиза на атомно-кристаллич. структуру покрытия. По мере увеличения *I* или времени электролиза кристаллич. структура покрытия приближается к структуре недеформированного металла. Из резюме автора

**6К157. Электролитическое цинкование тонкой стальной проволоки.** Маринков Никола, Козарев Христо. Електролитно поцинковане на тънки стоманени телове. «Машиностроене», 1960, **9**, № 4, 27—30 (болг.).—Рассматриваются преимущества электролитич. метода цинкования стальной проволоки перед горячим. Приведена схема технологич. процесса. Библ. 9 назв. В. Левинсон

**6К158. Цинк или кадмий.** Bacquias Guy. Zinc ou cadmium. «Galvano», 1960, **29**, № 282, 409—410 (франц.).—Сравниваются защитные свойства Zn- и Cd-покрытий и эксплуатация ванн цинкования и кадмирования. М. Берштейн

**6К159. Прогресс в развитии процесса осаждения нехрупких кадмиевых покрытий. IV. Использование метанола в качестве растворителя в электролитах для кадмирования.** Strauss S. W., Vlannes P. N. Progress toward the development of a nonembrittling cadmium electroplating process. IV. Use of methanol as a solvent in cadmium plating solutions. «Plating», 1960, **47**, № 8, 926—932 (англ.).—С целью устранения наводороживания стали при электролитич. кадмировании были изучены электролиты на основе метанола (I) и $(CH_3COO)_2Cd$. Хорошие результаты были получены только при т-ре ~0°. Изучено влияние добавок солей Al, Ti, Mg, Zr, Cu, а также ряда органич. в-в: триэтилентетрамина, диэтилентриамина, моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина (II), бромистого бутила, пиколина, пирролидина, пиридина, хинолина и изохинолина. Во всех случаях были получены плотные полублестящие осадки Cd, причем введение в состав электролита II повышало его кроющую способность. Добавление к электролиту больших кол-в воды (> 50%) повышает электропроводность, но ведет к ухудшению качества осадка. Был измерен ВТ Cd и рассеивающая способность электролитов, содержащих 1000 *мл* I + 240 *г* $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (III) и 715 *мл* I + 240 *г* III + + 285 *мл* II. $ВТ_а$ в обеих ваннах составлял ~100%, $ВТ_k$ 94 и 100%. Рассеивающая способность была значительно ниже, чем у цианистого электролита. В условиях длительной эксплуатации оба электролита нуждаются в периодич. добавлении метанола для компенсации испарения. Испытания стальных кадмированных образцов показали, что электролиты на основе I или I + II позволяют полностью устранить наводороживание. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 3К175. С. Кругликов

**6К160. Об электролитическом рафинировании никеля в сульфатно-хлористых и хлористых растворах.** Журин А. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. металлургия», 1960, № 354—361.—Изучено влияние ионов $Cl^-$ на анодный и катодный процесс при рафинировании Ni. Увеличение конц-ии $Cl^-$ снижает потенциал осаждения и растворения Ni, повышает $ВТ_k$ Ni, увеличивает электропроводность и снижает расход электроэнергии. При рафинировании Ni в сульфатных р-рах содержание Pd в катодном Ni < 0,0001%, а при содержании в электролите 35,5 *г/л* Cl в Ni содержится 0,00025—0,0005% Pd. Коррозионное действие чисто хлористых р-ров не выше, чем сульфатных. Указано на возможность интенсификации процесса рафинирования Ni в 1,5—2 раза при замене сульфатных электролитов на хлористые или сульфатно-хлористые с высоким содержанием $Cl^-$. З. Соловьева

**6К161. Электроосаждение никеля из щелочного триэтаноламинового электролита.** Nakagawa Akira. «Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan», 1960, **11**, № 2, 55—59 (японск.; рез. англ.).—Исследованы свойства щел. электролита для никелирования, содержащего комплексное соединение Ni-триэтаноламин, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ и $H_3BO_3$. Блестящие осадки Ni получаются при т-ре 22° $D_k$ 2 *а/дм²*, $ВТ_k$ 50—60%, pH 7,8—8,4. Из резюме автора

**6К162. Исследование прикатодного слоя в процессе электроосаждения никеля. Сообщение 2.** Maejima Keiichi. «Нихон когё кайси, J. Mining and Metallurg. Inst. Japan», 1960, **76**, № 859, 27—34 (японск.; рез. англ.).—Установлено, что оптимальным составом электролита является следующий (в *г/л*): Ni 40, $H_3BO_3$ 20, $Na_2SO_4$ 40; pH ~4,0—5; т-ра 50—55°; $D_k$-120—150 *а/м²*. Исследованы факторы, влияющие на процесс электролиза. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 23, 93003. Из резюме автора

**6К163. Связь между блеском и структурой гальванических никелевых покрытий.** Weil R., Paquin R. The relationship between brightness and structure in electroplated nickel. «J. Electrochem. Soc.», 1960, **107**, № 2, 87—91 (англ.)

**6К164. Факторы, влияющие на блестящее никелирование. Некоторые основные правила для руководства.** Bacquias Guy. Les facteurs du nickelage brillant. Quelques règles essentielles à respecter. «Galvano», 1960, **29**, № 281, 337—340 (франц.).—Краткий обзор влияния pH, конц-ии других ионов, блескообразователей, поверхностноактивных в-в и перемешивания на блестящее никелирование. А. Скундин

**6К165. Влияние ультразвука на блестящее никелирование.** Ishida Seiichi, Yamamoto Sobe, Sai Heijun. «Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan», 1960, **11**, № 1, 20—25 (японск.; рез. англ.).—Исследовалось влияние частоты и интенсивности ультразвука (УЗ) на качество осадков в ванне Уатта. Изменений потенциала осаждения Ni по сравнению с обычным никелированием не обнаружено. С увеличением частоты УЗ несколько возрастает $ВТ_k$ и увеличивается твердость покрытий. Пористость покрытий несколько уменьшается при использовании УЗ низкой частоты, а блеск — увеличивается. Из резюме авторов

**6К166. Дискуссия по статье Эдуардса «Свойства осадков блестящего никеля в зависимости от времени работы ванны. III. Состав и микроструктура».**—Discussion: The properties of bright nickel electrodeposits in relation to the period of service in the plating bath. III. Composition and microstructure by J. Edwards. «Trans. Inst. Metal Finish.», 1959, **36**, № 5, 170—172 (англ.).—К РЖХим, 1960, № 20, 81693.

**6К167. Никелирование урана.** Baudin G., Chauvin G., Cariou H., Hure J. Dépot électrolytique de nickel sur l'uranium. «Rapp. CEA», 1957, № 815, 25 p. ill. (франц.; рез. англ.).—Исследовано влияние предварительной подготовки на сцепление Ni-покрытия с ураном. Хорошее сцепление может иметь место при отсутствии или очень тонкой пленке окислов на поверхности урана. Для оценки качества сцепления сопоставлением микрошлифов определялась степень проникновения Ni в U после соответствующей термообработки. Предварительная механич. обработка и электрополировка не улучшают сцепления. Последовательная обработка в 6 н. $HNO_3$, 12 н. HCl и 6 н. $HNO_3$ обеспечивает хорошее сцепление. Для защиты U в реакторах рекомендуется никелирование в электролите состава (в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 70,4, $NH_4Cl$ 5,4; т-ра 25—40°; pH 3,5—6; $D_k$-1—3 *а/дм²* и последующая термообработка (600—800°). Н. Смагунова

**6К168. Получение качественных оловянных покрытий.** Jones Garnet E. Quality in tin-plate manufacture. «Industr. Finish». (Engl.), 1960, **12**, № 144, 38, 41—42 (англ.).—Описана непрерывная автоматич. линия для электролитич. лужения металлич. ленты. Обезжиривание ведется в 2—4%-ном р-ре $Na_2CO_3 + Na_3PO_4$ (1:1); лужение ведется в вертикальных стальных ваннах, покрытых изнутри резиной. Электролит — р-р $SnSO_4$, содержащий изомер сульфоновой к-ты с добавкой дигидроксидифенилсульфона, $D_k$-32—56 *а/дм²*, т-ра 35—55°, перемешивание электролита со скоростью 540 *л/мин*, ВТк ~95—100%. После лужения лента оплавляется и пассивируется. П. Стрекалов

**6К169. Электроосаждение сплавов железо-хром-никель.** Machu Willi, El-Ghandour M. F. M. Über die elektrolytische Abscheidung von Eisen-Chrom-Nickel-Legierungen. «Werkstoffe und Korrosion», 1960, **11**, № 8, 481—487, XXXII (нем.; рез. англ., франц.).—Для осаждения Fe — Cr(18) — Ni(8)-сплава (сталь 18/8) предложен электролит состава (в *г/л*): $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$ (фиолетовая модификация) 264,8, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 55,6, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 112,3, $H_3BO_3$ 24,7, мочевина 180,2; pH 2,1; т-ра 40—45°, $D_k$-12—20 *а/дм²*. Исследовано влияние конц-ии компонентов, $D_k$ и т-ры на состав сплава и потенциал его выделения. М. М.

**6К170. Электролитическое осаждение сплавов никель-молибден из высококонцентрированных растворов, содержащих сульфат никеля, молибдат натрия и цитрат натрия.** Imanaga Hiroto. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 8, 1336—1339, A74 (японск.; рез. англ.).—Исследовано влияние состава р-ра и $D_k$ на состав сплава и ВТк. При увеличении конц-ии Mo в р-ре возрастает содержание Mo в сплаве. Максим. содержание Mo в сплаве 28%. Из резюме автора

**6К171. Нанесение гальванических покрытий в барабанах.** Manna F. J. Barrel plating solutions. «Metal Finish.», 1960, 58, № 10, 66—70 (англ.).—Приведены составы электролитов и режимы осаждения Cu, Cu-Zn, Cd, Cr, Au, Fe, Pb, Ni, Rh, Ag, Sn, Zn. М. М.

**6К172. Методы анализа электролитов. 5.** Отани Масару. «Киндзоку хёмэн гидзюцу гэндзё панфурэтто», 1959, № 70, 38—39, 19 (японск.).—Описан метод анализа электролита для хромирования ($CrO_3$, $Cr^{3+}$, $SO_4^{2-}$). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 13, 53258. М. Гусев

**6К173. Методы определения ферроцианидов в электролитах кадмирования.** Rosenberger Helen M., Shoemaker Clarence J. A critical examination of the ferrocyanide determination of cadmium and related references. «Plating», 1959, **46**, № 10, 1151—1152 (англ.)

**6К174. Методы испытания и контроль электролитических осадков. Часть 4.** Quarendon R. The testing and examination of electrodeposits. Part 4. «Prod. Finish.», 1960, **13**, № 4, 98—102 (англ.).—В продолжение работы автора (РЖХим, 1961, 3К190) рассматриваются различные оптич. микроинтерферометры, применяемые для измерения блеска металлич. поверхности, и визуальные способы оценки блеска, а также сравниваются различные методы измерения отражательной способности покрытий. З. Соловьева

**6К175. Измерение тонких металлических покрытий. Возбуждение флуоресцентного рентгеновского излучения радиоактивными источниками.** Cook G. B., Mellish C. E., Payne J. A. Measurement of thin metal layers. Fluorescent X-ray production by radioisotope sources. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 6, 590—593 (англ.).—Разработан метод измерения толщины тонких металлич. покрытий с помощью радиоактивных источников (РИ), основанный на измерении флуоресцентного рентгеновского излучения в-ва покрытий. Метод имеет высокую чувствительность и применим к различным покрытиям, так как кроме измерения излучения в *K*-серии и в *L*-серии, можно измерять поглощение рентгеновских лучей, возбужденных в основном металле, и, кроме того, подбирать соответствующие РИ. Приведены результаты измерения толщины покрытий (ТП) Cr, Sn, Cu. Определение ТП Cr на Ni-основе проводилось на описанной ранее аппаратуре (2nd United Nations Conference on Peaseful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, vol. 19, p. 127). Наиболее употребительная ТП Cr (0,127—0,254 μ) лежит внутри чувствительной области измерений этим методом. ТП Sn на Fe-основе измерена по интенсивности излучений $SnK_\alpha$, $SnL_\alpha$ и по поглощению $FeK_\alpha$ в Sn-слое с использованием γ-излучения $Am^{241}$ (60 *кэв*). При толщине слоя ~2,5 μ чувствительность всех измерений примерно одинакова. Наиболее чувствительная область измерений с этим источником лежит в интервале толщин 0—7,6 μ и охватывает всю область покрытий Sn. Для измерения ТП Cu используют излучение $Am^{241}$ и $W^{181}$. Приведены также теоретич. кривые зависимости интенсивности излучения от толщины слоя с другими РИ. Эксперим. кривые достигают насыщения при меньших толщинах, чем это следует из теории, так как излучение РИ содержит значительное кол-во фотонов низких энергий. Поэтому точные измерения ТП Cu > 25,5 μ невозможны с этим РИ. Анализируемое излучение регистрируется пропорциональными и сцинтилляционными счетчиками. Измерения толщины многослойных покрытий возможны, если покрывающие металлы значительно различаются по атомным номерам. И. Лапутина

**6К176. Заметки об отделке металлов. Определение времени нанесения гальванических покрытий.** Duffek Edward F. Finishing pointers. Plating time determinations. «Metal Finish.», 1959, **57**, № 9, 77 (англ.)

**6К177. Расчет веса, толщины осадков, плотности тока и времени экспозиции при гальваническом осаждении металлов.** Müller Karl. Die Berechnung des Niederschlagsgewichts, der Schichtdicke, der Stromdichte und der Expositionszeit bei der galvanischen Abscheidung metallischer Niederschläge. «Draht», 1960, **11**, № 8, 461—462 (нем.).—Приводятся ф-лы для элементарных расчетов и примеры расчетов. В. Паланкер

**6К178. Приборы для измерения толщины хромового покрытия на внутренней поверхности узких труб.** Lamb Vernon A., Krasley Paul A. Gages for measuring the thickness of chromium on the internal surface of small-bore tubes. «Plating», 1960, **47**, № 2, 176—179 (англ.)

**6К179. История развития автоматов в гальванотехнике.** Lohrie Fr. Geschichtliches zur Entwicklung der Galvanisier-Automaten. «Metalloberfläche», 1960, **14**, № 10, 309—312 (нем.).—Обзорная статья. М. М.

**6К180. Автоматы для нанесения гальванических покрытий на мелкие детали.** Petter H. Automaten zum Galvanisieren von Kleinteilen. «Metalloberfläche», 1960, 14, № 11, 333 (нем.)

**6К181. Цели и задачи опытных установок в гальванотехнике.** Petter Hanns. Wesen und Aufgaben der galvanotechnischen Versuchsanstalt. «Klepzig Fachber.», 1960, 68, № 1, 32—34 (нем.)

**6К182. Современные сушилки.** Heptner R. Moderne Wassertrockner. «Metalloberfläche», 1960, 14, № 6, 185—187 (нем.).—Обзор. Описываются различные типы сушилок, применяемых в гальванотехнике. В. П.

**6К183. Промывные воды и техника промывки в гальваническом производстве.** Burkhardt Werner. Spülwasser und Spültechnik im galvanotechnischen Betrieb. «Galvanotechnik», 1960, **51**, № 8, 375—386 (нем.).—Указывается влияние различных примесей, содержащихся в воде природных источников, на качество промывки деталей при гальванич. обработке и качество получаемых покрытий. Приводятся методы очистки природной воды и описываются устройства для промывки обрабатываемых деталей. В. Паланкер

6К184. **Химически медненные типографские формы в плоской печати.** Bernwald Zvonimir. Chemisch verkupferte Druckformen im Flachdruck. «Fachh. Chemigr., Lithogr. und Tiefdruck», 1960, № 2, 94—98 (нем.).—Приведены составы р-ров для хим. меднения алюминиевых форм. В. Эбериль

6К185. **Исследования с помощью меченых атомов.** Beattie R. W. Radioactive traces studies. «A. T. E. Journal», 1959, 15, № 3, 272—276 (англ.).—Определяется величина адсорбции $FeCl_3$ на пластинах (р-р $FeCl_3$ употребляется как травитель при произ-ве печатных схем). В качестве индикатора применяется изотоп $Au^{198}$. Наличие радиоактивного Au, адсорбированного на пластине, определялось по почернению фотопленки. В пластине перфорировались отверстия и углубления, наносилась защитная краска для трафаретного печатанья, затем производилась сушка, травление и испытание на наличие адсорбированного в-ва. Показано, что в то время как адсорбция на поверхности становится заметной только при наличии на пластине механич. повреждений, адсорбция на краях весьма значительна. Кол-во адсорбированного в-ва зависит от качества механич. обработки краев и составляет 0,51 *мкг/см²* для шлифованного края и 17 *мкг/см²* для края перфорированного отверстия. Н. Алпатова

6К186. **Электролитический метод получения титана.** Călușaru A., Craiu Viorica, Anghel Paula. Asupra obținerii electrolitice a titanului metalic. «Rev. chim.» (РНР), 1960, 11, № 7, 384—390 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Исследовано получение Ti из расплавов $K_2TiF_6$-NaCl. Т-ра 720—920°; $D_k$ = =150—750 *а/дм²*; атмосфера — чистый аргон; чистота Ti 99,9%. Из резюме авторов

6К187. **Исследования по электрохимическому разделению титановых сплавов.** Лукашин В. И., Резниченко В. А., Хромов А. Д. «Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Металлургия и топливо», 1960, № 4, 29—32.—При исследовании электрохим. рафинирования металлич. сплавов Ti-Al установлена возможность получения чистого Ti при содержании в анодном продукте до 40% Al. Наличие в черновом Ti примесей и особенно таких, которые стабилизируют β-фазу Ti, позволяет получить достаточно качеств. катодный продукт даже при содержании в анодном материале до 30% Al. Из резюме авторов

6К188. **Исследование метода получения тантала электролизом расплава. I. Электролит.** Iuchi Toshiaki, Matsushima Tomoo, Ono Kenji. «Тохоку дайгаку сэнко сэйрэн кэнкюсё ихо, Bull. Res. Inst. Mineral Dress. and Metallurgy. Tohoku Univ.», 1959, 15, № 2, 87—90 (японск.; рез. англ.).—Методом термич. анализа исследовались диаграммы равновесия смесей KF, $K_2TaF_7$, KCl. Установлено, что в системе KF — $K_2TaF_7$ образуется двойной фторид — $KF \cdot K_2TaF_7$ и система разделяется на две эвтектики: KF — $KF \cdot K_2TaF_7$ (718°, 22 мол.% $K_2TaF_7$) и $KF \cdot K_2TaF_7 \cdot K_2TaF_7$ (697°, 71 мол.% $K_2TaF_7$). В системе KCl — $K_2TaF_7$ установлено две эвтектики: KCl — $KCl \cdot K_2TaF_7$ (696°, 20 мол.% $K_2TaF_7$) и KCl — $K_2TaF_7 \cdot K_2TaF_7$ (697°, 80 мол.% $K_2TaF_7$). Из резюме авторов

---

6К189. **Стартерные кислотные аккумуляторы.** Изд. 4-е, перераб. и доп. Белогуров И. Г. М. «Воениздат», 1960, 168 стр., илл., 4 р. 15 к.

6К190. **Селеновые фотоэлементы.** Blet G. Photopiles au sélénium. Paris, Dunod, 1959, XI, 150 p., ill. (франц.)

6К191. **Электролиз растворов поваренной соли.** Генин Л. С. М., Госхимиздат, 1960, 207 стр., илл., 7 р. 45 к.

6К192. **Справочник по металлургии и металлообработке, 1960 г. Основные свойства металлов и сплавов. Основные данные и таблицы. Электроосаждение и способы обработки поверхности.—. Metal industry handbook and directory 1960. 49th Year. S. l., Birmingham Battery & Metal Co., Ltd., s. a., XVI, 568 pp., ill., 21 sh.** (англ.)

---

6К193. **Изготовление аккумуляторных пластин с волокнистым покрытием.** Цутихара Тоёёси, Кадоваки Хидэёси. [Нихон дэнти кабусики кайся]. Японск. пат. 1465, 18.03.59.—Трубку из какого-либо кислотостойкого волокна, напр. стеклянного или синтетич., закрывают пробкой из кислотостойкого материала с отверстием. В отверстия вставляют свинцовый стержень. Ряд трубок заполняют активной массой, закрывают пробками и укрепляют в раме из сплава Pb или кислотостойкого пластика. М. Гусев

6К194. **Изготовление аккумуляторных пластин с волокнистым покрытием.** Цутихара Тоёёси, Кадоваки Хидэёси. [Нихон дэнти кабусики кайся]. Японск. пат. 1466, 18.03.59.—В опоре из Pb-сплава устанавливают ряд параллельных свинцовых стержней с перегородками. На нижний конец стержней одевают разъемные втулки из кислотостойкого материала. После этого на стержни надевают трубки из кислотостойкого волокна, заполняют трубки активной массой, закрывают пробками; все это покрывают верхней опорной рамой. М. Гусев

6К195. **Изготовление боковых пластин свинцовых аккумуляторных батарей.** Ямаура Масао, Ито Сэцуо. [Юаса дэнти кабусики кайся]. Японск. пат. 10275, 10.12.57.—Для изготовления боковой пластины используют металл с высокой электропроводностью, напр. Cu. Поверхность пластины покрывают слоем Pb или его сплавами и на него, с целью предупреждения короткого замыкания и повышения коррозионной стойкости, наносят покрытие из электроизоляционного материала, напр. резины, эбонита, синтетич. смолы. М. Гусев

6К196. **Изготовление элементов выпрямителя из окиси титана.** Ватанабэ Хисао. [Нарита Сиро]. Японск. пат. 963, 20.02.60.—Анодируют поверхность металлич. титана и на слой $TiO_2$ осаждают электролитич. Ti. После этого все нагревают в вакууме, кислород, содержащийся в $TiO_2$, окисляет пленку титанового покрытия. В результате образуются полупроводники *n*- и *p*-типа, состоящие из TiO. На полученные полупроводники электролитич. путем наносят покрытия из какого-либо металла с хорошей электропроводностью. М. Гусев

6К197. **Метод быстрой кристаллизации хромокалиевых и хромоаммонийных квасцов.** Нисихара Киёясу, Курати Мицуо, Кодама Иосио. Японск. пат. 2164, 12.03.60.—К 1 *кг* порошка хромистого железняка с размером частиц >200 меш, содержащего 34,5% Cr и 9,8% Fe, добавляют 5 *л* 80%-ной $H_2SO_4$ и 0,2 *кг* $(NH_4)_2Cr_2O_7$. К 1 *л* полученного р-ра добавляют 300 *г* $(NH_4)_2SO_4$. Смесь хорошо перемешивают, охлаждают и фильтруют. Фильтрат, содержащий 62 *г/л* Cr и 0,92 *г/л* Fe, используют в качестве электролита, катод — нержавеющая сталь, т-ра 20—22°, напряжение на ванне — 2,5 *в*, $D_к$ = 1 *а/дм²*. По мере проведения электролиза, из р-ра выпадают хромо-аммонийные квасцы. Выход квасцов: через 12 час. после начала электролиза — 225 *г*, через 24 часа — 376 *г*, через 48 час.— 415 *г*, через 72 часа — 420 *г*. Выход квасцов из р-ра того же состава при обычном (неэлектролитическом) способе кристаллизации равен соответственно: 0; 0; 6,4 и 15,6 *г*. В. Зломанов

6К198. **Электролитический метод очистки металлов и сплавов.** D'Aquila Carl, Bohne Raymond E., Jr. Electrolytic cleaning of metal and composition therefor. [Chrysler Corp.]. Пат. США 2920023, 5.01.60.—Для катодной очистки деталей черных металлов от песка, грязи и окислов предлагается расплав состава (в вес.%): NaOH 97, $KBF_4$ 3; $D_к$ = 2,2 *а/дм²*; т-ра 425°; время 20 мин. В расплав можно вводить добавки других

солей, напр. до 20% NaF, до 10% $Na_3BO_3$ и до 25% NaCl, но суммарное содержание NaOH и $KBF_4$ должно быть $\geqslant$ 45 вес.%. Н. Михайлов

**6К199. Состав для очистки и обезжиривания поверхности металлов.** Мори Тикаки. Японск. пат. 1985, 9.04.59.—К смеси, состоящей из $Na_2SiO_3 \cdot 5$—$12H_2O$ (50—75 ч.) и $Na_3PO_4$ (15—40 ч.), добавляют какое-либо неионогенное поверхностноактивное в-во (2—5 ч.), у которого при нагревании очень сильно повышаются липофильные свойства и порошок $SiO_2$ (2—3 ч.), с размером частиц < 30 *мμ*. Пример состава смеси: алкилариловый эфир полиэтиленгликоля (т-ра помутнения > 98°) 3 ч., эфир высших спиртов полиэтиленгликоля 1 ч., алкилариловый эфир полиэтиленгликоля (т-ра помутнения > 55°) 1 ч., $Na_2SiO_3 \cdot 5$—$12H_2O$ 62 ч., $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 30 ч., порошок $SiO_2$ 3 ч. В. Зломанов

**6К200. Окраска деталей из алюминия и его сплавов.** Kape James Michael, Doyle Williaim Michael, Mills Ernest Charles. Improvements relating to the colouring of aluminium and its alloys. [High Duty Alloys Ltd]. Англ. пат. 834049, 4.05.60.—Предлагается метод окрашивания в зеленый цвет деталей из Al и его сплавов после анодирования в $H_2SO_4$, $H_2C_2O_4$, р-ре $CrO_3$, малеиновой к-те и т. д. Пример. Сплав Al-Mg (2% Mg) анодируют в 6,8%-ной $H_2SO_4$; напряжение 20 *в*; т-ра 20°; $D_а$ = 1,6 *а/дм²*; время 1 час. После промывки сплав погружают на 2 мин. в р-р $CuSO_4$ (5 вес.%); т-ра 35°; промывают и еще на 2 мин. погружают в р-р тиомочевины (1 вес.%). Эти две операции проделали вторично. Поверхность сплава приобрела желтовато-коричневый цвет. После наполнения в кипящей дистил. воде (pH 5,5; 30 мин.) поверхность сплава приобрела приятный зеленый цвет.
М. Платков

**6К201. Чернение оловянных пластин.** Цуда Акира. Японск. пат. 2467, 22.04.57.—При пропускании переменного тока между пластинкой Sn и графитовым электродом в водн. р-ре $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ на пластинке образуется черный слой сульфида Sn, прочно связанный с ней. При этом не происходит образования $H_2S$.
Э. Т.

**6К202. Способ блестящего цинкования и блескообразующие добавки к электролитам цинкования.**— Verfahren zur Glanzverzinkung und Glanzzusatz für Zinkbäder zur Durchführung des Verfahrens. [Firma Alfred Skolnik]. Австр. пат. 208171, 25.03.60.—Предлагается в цианистые электролиты цинкования состава (в *г/л*): Zn 20—40, NaCN 60—130, NaOH 40—80, работающие при т-ре 20—40° и $D_к$ 1—5 *а/дм²*, вводить добавки, обеспечивающие получение высокого блеска Zn-покрытия: 0,2—0,5 *г/л* продукта расщепления клея до стадии пептона (продукт расщепления при гидролизе протеина) и 0,02—0,05 *г/л* ароматич. альдегидов или оксиальдегидов. А. Козьминский

**6К203. Электролитическое цинкование.** Procédé de revêtement électrolytique. [Carl Fenimore Cooper]. Франц. пат. 1211108, 14.03.60.—Для цинкования стали, Al, Mg и их сплавов предлагается электролит, содержащий (в *г/л*): Zn 10—35, Ti 10—50 и $BF_4^-$ (или $Cl^-$); аноды — смешанные (Zn + Ti) или графит; $D_к$ = 2,58—19,4 *а/дм²*; т-ра 26—66°. Предлагаемый электролит обладает выравнивающими свойствами, значительно повышает коррозионную стойкость и сцепление Zn-покрытий на стали. Пример состава электролита (в *г/л*): $Ti(BF_4)_4$ 220, $Zn(BF_4)_2$ 45, $ZnCl_2$ 80. Н. Смагунова

**6К204. Электролитическое рафинирование.** Миятани Йосироку. Японск. пат. 3853, 18.04.60.—С целью предупреждения примешивания Pb к Zn при электрорафинировании Zn с применением анодов, содержащих Ag и Pb, к электролиту добавляют карбонаты, окислы, гидроокиси или сульфаты La, Ce, Nb, Ca, Sr, или их смеси. Пример. Состав электролита в (*г/л*): Zn 60, $H_2SO_4$ 150, Mn 1; т-ра 35°; $D_к$ 715—740 *а/м²*; $D_а$ 803—830 *а/м²*; напряжение 3,1—3,5 *в*; продолжительность электролиза 8, 16, 24 и 48 час. Катод — 99,7—99,99%-ный Al, анод — пластинка из Ag-Pb-сплава (Ag — 1%). При добавлении к электролиту в (*мг/л*): $LaSO_4$ 1 содержание Pb в Zn равнялось 0,0031%, при 5 — 0,0026%, при добавлении $CeSO_4$ 2 — 0,0050%, при 4 — 0,0018%. В. Зломанов

**6К205. Электроосаждение никеля.**—. Procédé d'obtention de dépôts élecrolytiques du nickel. [Jacob, dit Jacques, Glayman]. Франц. пат. 1222338, 9.06.60.— С целью получения мелкозернистого, блестящего и пластичного Ni-покрытия предлагается вводить в кислый электролит для никелирования ее менее одной добавки из каждой группы: алкалоиды 0,0001—0,1 *г/л*, органич. сульфокислоты 1—40 *г/л*, ароматич. сульфамиды и амиды 0,05—10 *г/л* и поверхностноактивные в-ва (аниониты, катиониты и неионогенные) 0,05—0,35 *г/л*. Из алкалоидов применяются — конициин, пиперин, никотин, атропин, кокаин, цинхонин, хинин, кофеин. Можно использовать сульфокислоты (алифатич., ароматич., одноядерные, бициклич. гетероциклич.) и их соли. Н. Смагунова

**6К206. Электролит для химического никелирования.** Puls Lawrence V., Vincent William R. Chemical reduction nickel plating bath. [General Motors Corp.]. Пат. США 2916401, 8.12.59.—Для хим. никелирования Mg, Th и их сплавов предлагается р-р состава (в *моль/л*): $Ni^{2+}$ 0,005—0,2, $PO_2^-$ 0,01—0,4, $F^-$ 0,2—1, алкиламин или аминоспирт в кол-ве, чтоб $N/Ni^{2+}$ = = 1 : 1—10 : 1, карбоновая к-та или ее соль — в кол-ве, чтоб $COOH/PO_2^-$ = 1 : 1 — 10 : 1, pH р-ра 7—11. Пример состава р-ра (в *г/л*): $NiSO_4$ 11, $NaH_2PO_2$ 16,6, лимонная к-та 17, NaF 21,7, триэтаноламин 40; pH-8,1; т-ра 70—85°. И. Галль

**6К207. Усовершенствование процесса электроосаждения титана.**—. Perfectionnements à l'électrodéposition du titane. [Soc. d'Application de Matériel Electrique]. Франц. пат. 1215884, 21.04.60.—Патентуется метод покрытия сплавами Ti-Zn; Ti-Cd и Ti-Zn-Cl. Из $TiOCl_2$ и винной к-ты приготовляют (при 30—50°) р-р $Ti(C_4H_4O_6)_2$, нейтрализуют избыток к-ты щелочью и полученный щел. р-р добавляют в цианистую, цинковую, кадмиевую или смешанную ванну (5 *л* р-ра с конц-ией $TiO_2$ 48 *г/л* на 100 *л* цианистого р-ра). Осаждение сплавов ведут при 18—20°, $D_к$ = 0,5—3 *а/дм²* с Zn-, Cd- или графитовыми анодами. А. Скундин

**6К208. Прибор для определения плотности тока в процессе электроосаждения металлов.** Quinn Paul. Improvements in and relating to apparatus and methods for measuring current density in plating baths. [The English Electric Co. Ltd]. Англ. пат. 832182, 6.04.60.— Во время измерения $D_к$ плоская пластинка из сплава Nilo K, изолированная с одной стороны слоем стекла, помещается вблизи поверхности детали. Ток проходит через вспомогательный электрод, рукоятку, амперметр на катодную шину. Зная поверхность вспомогательного электрода и показания амперметра, можно вычислить $D_к$. Метод применим для измерения $D_к$ при массовой загрузке стационарной ванны, на отдельных деталях и даже на различных поверхностях одного и того же изделия. Н. Михайлов

**6К209. Электролиз расплавленной соли.** Callinger Clyde T. Fused salt electrolysis. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2924558, 9.02.60.— В ванне для произ-ва Na предлагается прикреплять диафрагму не к хлоротводящему колпаку, а к спец. диафрагменному кольцу, которое может двигаться в горизонтальной плоскости при помощи ползуна; таким образом диафрагма может совершать колебания в межэлектродном пространстве, что препятствует образованию наростов и коротким замыканиям. При работе диафрагма колеблется циклами по 3—10 колебаний с интервалами между циклами в 30 мин. Напряжение на ванне максимально, когда диафрагма находится на равных расстояниях от электродов. А. Скундин

6К210. **Метод получения бериллия.** Procédé de fabrication du béryllium. [Pechiney (Cie de Produits chimiques et électrométallurgiques)]. Франц. пат. 1217839, 5.05.60.—В качестве электролита служит расплавленная смесь фторидов и хлоридов (напр. в %: $BeF_2$ 10, NaF 10, NaCl 40; KCl 40; т-ра ~640°) Содержание $Be^{2+}$ в электролите сохраняется приблизительно постоянным (1,6—2,2%) за счет растворения BeO или $Be_2C$ в электролите; анод — графит. Катодный осадок содержит 99—99,5% Be. Н. Смагунова

6К211. **Электролитическое рафинирование циркония.** Томонари Тадао. [Осака титаниуму сэйдзо кабусики кайся]. Японск. пат. 3202, 30.04.59.—В смеси состава (в мол.%): NaCl 30, KCl 20, $MgCl_2$ 50 растворяют 10 вес.% $ZrCl_2$ и используют в качестве электролита. На внутренней стенке железного электролизера укрепляют соосный с анодом сетчатый цилиндр из нержавеющей проволоки и загружают туда губчатый Zr, содержащий примеси (в %): Fe 0,725, Si 0,025, Cl 0,095; Mg 0,20, Mn 0,10, H 0,005, N 0,03, $O_2$ 0,03. Катодом служит цилиндрич. трубка из нержавеющей стали. Электролиз ведут в атмосфере аргона; т-ра 600°, $D_k$ 100 *а/дм²*. Через час на катоде образуется блестящий слой металлич. Zr толщиной ~3 *см*. Полученный Zr содержит примеси (в %): Fe 0,01, Si 0,02, Cl 0,03, Mg 0,007, Mn 0,003, H 0,003, N 0,005, O 0,02. В. Зломанов

---

**См. также:** Источники тока 6Б649. Влияние ингибиторов на электрокристаллизацию 6Б625. Электроосаждение Ni, Co, Fe 6Б627; Cr 6Б628. Внутренние напряжения гальванич. покрытий 6Б629. Электрохим. хлорирование твердого парафина 6М255. Анодирование Zn и Cd 6Б630; Zr 6Б634

## КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

### *Общие вопросы*

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

6К212. **Проблемы химии силикатов.** Thilo E. Zur Problematik der Silikatchemie. «Silikat-Technik», 1960, **11**, № 8, 356—359 (нем.).—Обзор. Библ. 27 назв. А. Говоров

6К213. **Определение произведения растворимости бариевого гидросиликата $BaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$.** Thilo E., Krüger G. Das Löslichkeitsprodukt des Bariumsilikathydrates $BaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$. «Silikat-Technik», 1960, **11**, № 8, 386—388 (нем.)

6К214. **Минералогическое исследование глин.** Keeling P. S. The mineralogical examination of clays. «Claycraft», 1960, **33**, № 10, 302—305.—Описана методика исследования минералогич. состава глин, принятая в ин-тах Брит. исслед. керамич. ассоциации. Помимо обычных определений карьерной влажности, п. п. п., ситового анализа, исследования минералогич. состава глин по фракциям (крупной > 76 μ, средней 76—20 μ и мелкой < 20 μ) рекомендован новый вид испытания на определение равновесного влагопоглощения (РВ) глин. Определение РВ производится путем помещения образца высушенной глины на 24 часа при 25° над насыщ. р-ром NaCl (относительная влажность φ-75%). Результаты исследования более 600 глин разного минералогич. состава показали, что отношение п. п. п. к РВ для первичных каолинитовых глин — 7—16, вторичных 2, иллитовых 0,7 сепиолитовых 0,6, монтмориллонитовых 0,4. РВ грубо пропорционально уд. поверхности глин, вычисленной по изотермам поглощения $N_2$ при —183°. Приведены кривые зависимости РВ для 6 разных глин от времени (до 5 суток), из которых видно, что 95% влаги поглощается из атмосферы при φ-75% уже в течение первых суток. С. Г.

6К215. **О кинетике тонкого измельчения кварца.** Ходаков Г. С. «Докл. АН СССР», 1960, **134**, № 3, 574—577.—Рассматривается кинетика диспергирования кварца, зависимость уд. поверхности кварца от энергозатрат при различных режимах измельчения; выведено ур-ние кинетики измельчения. Библ. 18 назв. Г. Геращенко

6К216. **О методе определения тонины помола измерением остатка на сите.** Mehmel M. Beitrag zur Methode der Siebrückstandsbestimmung. «Glas — Email-Keramo-Techn.», 1960, **11**, № 9, 324—327 (нем.; рез. англ., франц.).—Определение остатка на сите с целью установления крупности помола керамич. масс, в частности фарфора, имеет ряд недостатков. Однако быстрота этого метода делает его удобным для производственного контроля. Для ускорения прохождения массы, промываемой водой, через сито предлагается сита устанавливать в гнезда сосуда, из которого откачивается воздух. Проба шликера объемом 100 *см³* разводится 100 *см³* р-ра $NH_3$ (0,01 н.) и размешивается в стакане при помощи мешалки, вращающейся со скоростью 950 об/мин в течение 2 мин. Суспензия переносится на сито, установленное в крышке вакуумного сосуда, вода отсасывается. Затем остаток взвешивается после высушивания. Параллельно высушивается и взвешивается вторая порция шликера. Остаток на сите выражают в %. Одновременно в гнездах можно установить 6 цилиндрич. сит. Результаты получаются точными, сита служат дольше, чем при обычном промывании с механич. встряхиванием сита и протиранием через него шликера. М. Серебрякова

6К217. **Определение пластичных свойств глин методом выдавливания.** Owen V. J., Worrall W. E. An extrusion method for the testing of the flow properties of plastic clays. «Trans. Brit. Ceram. Soc.», 1960, **59**, № 8, 285—298. Discuss., 298—302 (англ.).—Сконструирован прибор, осуществляющий выдавливание тонкого бруса глины из цилиндра под давлением сжатого воздуха. Измерения скорости выдавливания и величины давления позволяют построить соответствующие графики, выражающие пластич. свойства глин. Такие графики были построены для 4 характерных типов глин, а также для одной глины, насыщенной ионами $H^+$ или $Na^+$, $Ca^{2+}$. Исследовались также смеси пластичной глины с кварцем. Указанный метод удобен для определений и исследований пластичных свойств глин и глинистых масс. А. Говоров

6К218. **Исследование полевых шпатов в нагревательном микроскопе.** Harkort D., Paetsch D. Zur Untersuchung von Feldspaten im Erhitzungsmikroskop. «Ber. Dtsch. keram. Ges.», 1960, **37**, № 9, 402—409 (нем.; рез. англ., франц.).—При помощи нагревательного микроскопа Лейца исследовались изменения объема и формы прессованных образцов разных составов, в частности, разных полевых шпатов, имеющих форму цилиндриков 3 × 3 *мм*. В процессе нагрева высота или площадь сечения образцов уменьшаются по мере повышения т-ры, однако это уменьшение прерывается временно при появлении жидкой фазы, которое вызывает даже некоторое расширение образца, но затем снова наступает уменьшение его сечения за счет расплавления. Установлено, что на т-ры, при которых наблюдаются указанные минимум и максимум, влияют гранулометрич. состав спрессованного порошка и скорость нагрева, которые следует строго контролировать для получения воспроизводимых результатов. Приводятся кривые изменения сечения при нагреве для ряда полевых шпатов различных происхождений, применяемых в керамич. пром-сти, а также для отдельных глазурей и эмалей. А. Говоров

6К219. **Характеристика польских огнеупорных глин на основании дилатометрического, термограви-**

**метрического и дифференциального термического анализа.** Basinska-Pampuchová Stefánia. Lengyel tűzállóagyagok mineralógiai jellemzése differenciáltermoanalízis, termogravimetria és dilatometria segítségével. «Építőanyag», 1960, **12**, № 9, 334—339 (венг.; рез. русск., нем.).—Сделана попытка определения характеристик глин путем параллельного применения методов дифференциального термич., дилатометрич. и термогравиметрич. анализов. Из резюме автора

6К220. **Каолины для керамической промышленности.** Rozgaj S., Kacjan M. Osvajanje domaćih kaolinskih sirovina za upotrebu u keramici. «Kemija u industriji», 1960, **9**, № 6, N-17—N-19 (сербо-хорв.; рез. англ., нем.).—Проведено исследование каолинов месторождений Братунац и Мотайца. По своим хим. и керамич. свойствам эти каолины в смеси с полевым шпатом и кварцевым песком пригодны для получения высококачественных керамич. масс. Из резюме авторов

6К221. **Облагораживание польского бентонита при помощи кислотной обработки.** Berak Józef M. Guczalski Romuald, Wójcik Jerzy, Zalwert Stefan. Uszlachetnianie bentonitu krajowego poprzez obróbkę kwasową. «Przem. chem.», 1960, **39**, № 9, 573—575 (польск.; рез. русск., англ.).—Одним из методов облагораживания бентонитов (Б) является обработка их к-тами, вызывающая активацию их каталитич. действия при многих хим. процессах. Влияние к-т на монтмориллонит, являющийся главной составной частью Б, зависит от вида, конц-ии к-ты, т-ры и времени травления (Т). Т к-тами увеличивает уд. поверхность Б и удаляет из него часть связанной воды. Хим. состав келецкого Б (ПНР) (в вес.%): $SiO_2$ 55,1, $Al_2O_3$ 22,0, MgO 1,33, CaO 3,20, $Fe_2O_3$ 1,63, п. п. п. 16,8. Рентгенографич. исследование показало, что келецкий Б является Ca-Mg-монтмориллонитом. Были проведены опыты Т сухого Б 11%-ными р-рами HCl и $H_2SO_4$ при 100° и 20° в течение 1—16 час., из расчета 100 *г* Б на 300 *мл* р-ра к-ты. По окончании Т образцы Б промывали водой до исчезновения р-ции на $Ag^+$ или $Ba^{2+}$. Хим. анализ Б после Т показал значительную убыль $Al_2O_3$ (до 10 абс.%) по мере роста т-ры и времени Т HCl, которая действует сильнее $H_2SO_4$. Т горячей HCl вызывало сильное нарушение структуры Б, уменьшение числа гидроксильных групп (установлено дифференциально-термич. анализом) и рост удельной поверхности Б (обнаружено по способу измерения адсорбции препаратами газа $CO_2$ при —78°). При Т HCl при 20° (20 час.) удельная поверхность Б оставалась слабо развитой, а убыль $Al_2O_3$ достигала всего 2,4%.

С. Глебов

6К222. **Обезвоживание тремолита.** Freeman A. G., Taylor H. W. F. Die Entwässerung von Tremolit. «Silikat — Technik», 1960, **11**, № 8, 390—392 (нем.).—Кривая потерь веса тремолита (Т) при нагревании показывает, что основное кол-во воды выделяется при 700—900°. Степень превращения Т в пироксен пропорциональна кол-ву выделившейся воды. Рентгенограмма кристалла Т, нагревавшегося до $\leqslant$ 600°, не обнаруживает превращений. Следовательно, 0,5% воды, выделившейся $<$ 600°, химически не связано. В. А.

См. также: Сегнетоэлектрич. свойства твердых р-ров в тройной системе Ba (Ti, Zr, Sn)$O_3$ 6Б428. Лиофильность и адсорбционная способность активированных бентонитов Украины 6К121.

## *Керамика*

Редакторы *В. В. Аутко, С. В. Глебов, С. И. Горелкина*

6К223. **Работы над составом и технологией фарфоровой изоляторной массы для высокого напряжения.** Lidmanowski W., Bogusławski S., Cyranowicz K., Fekecz J. Prace nad składem i technologią masy porcelanowej do celów wysokonapięciowych. «Przegl. elektrotechn.», 1960, **36**, № 6, 227—231 (польск.). Изложены результаты совместной работы польского ин-та электротехники и з-да электрокерамики в области повышения механич. и электрич. свойств электроизоляторов (ЭИ) высокого напряжения, особенно висячих длинно-стержневых, двухколпаковых и проходных. Ряд работ, проведенных в разных странах за последние годы, в связи с повышающимися требованиями к механич. прочности ЭИ на разрыв показал, что $\sigma_{разр}$ и $\sigma_{изг}$ массы электрофарфора можно повысить путем увеличения содержания в ней глин или $Al_2O_3$. В связи с этим было изготовлено несколько ЭИ-масс, в которых часть каолина была заменена чистыми разностями польских глин, а также массы с частичной заменой кварца фарфоровым боем. Вместе с тем была поставлена задача несколько снизить т-ру обжига ЭИ-масс при одновременном повышении $\sigma_{разр}$ и $\sigma_{изг}$ и диэлектрич. свойств ЭИ. Обе эти задачи удалось выполнить путем изменения состава обычной ЭИ-массы за счет увеличения в ней кол-ва полевого шпата до 26%, снижения содержания кварца до 3,5—6,5%, введения 10% фарфорового боя и увеличения содержания глин и каолинов до 60,5—68,5%. Среднее значение $\sigma_{изг}$ у ЭИ повысилось с 630—760 до 820—880 *кг/см²*, при $\sigma_{разр}$ 380—400 *кг/см²*, при сохранении диэлектрич. свойств ЭИ в границах польского стандарта PN-56/E-06301, причем т-ру обжига ЭИ удалось снизить на 20—30° (до 1350°). Работа внедрена в произ-во. С. Глебов

6К224. **Серый трахит в массах электротехнического фарфора.** Wielgus Józef. Trachit szary w masach porcelany elektrotechnicznej. «Szkło i ceram.», 1960, **11**, № 9, 260—264 (польск.).—Для изготовления электротехнич. фарфора (ЭФ) в ПНР используется скандинавский полевой шпат марки «Alavus». С целью замены его местным сырьем проведены опыты использования в ЭФ-массах серого трахита из Седлеца, состава (в вес.%): $SiO_2$ 73,6, $Al_2O_3$ 14,0, $Fe_2O_3$ 0,12, CaO + MgO 1,4, $K_2O$ 7,8, $Na_2O$ 0,9, п. п. п. 1,9. В массы вводили 24—22% серого трахита, кроме него в виде флюсов вводили еще 17—19% местного полевого шпата из Стшеблова, возможность использования которого в массы ЭФ была доказана ранее. Опыты изготовления и сравнительные испытания на пробой и другие электрич. свойства различных УФ-изделий (линейные, консольные, проходные изоляторы высокого и низкого напряжения, изоляторы для масляных выключателей и др.), изготовленных на основе импортного полевого шпата, показали полную возможность использования серого трахита в ЭФ-изделиях широкого ассортимента без какого-либо снижения качества. Приведены данные испытаний. С. Глебов

6К225. **Процессы электроочистки керамики.** Богородицкий Н. П., Плащинский Н. Т., Дукаревич Н. Я. В сб. «Физика диэлектриков». М., АН СССР, 1960, 473—478. Дискус., 479—480.—Результаты исследования электроочистки и ее влияния на электрич. свойства керамич. материалов: стеатита, муллитовой керамики и ультрафарфора. Три керамич. образца в виде дисков толщиной 1,0—1,5 *мм* и диам. 50—60 *мм* складывались вместе и зажимались между платиновыми электродами. Т-ра исследования 750°, электрич. напряжение 3,5—4,0 *кв*. Опыты продолжались до установления постоянного веса у образцов. В результате исследований установлено, что длительное прохождение постоянного электрич. тока через образцы из стеатита, муллитовой керамики и ультрафарфора сопровождается электроочисткой керамики. При этом меняется природа электропроводности, возрастает уд. объемное сопротивление и резко уменьшаются диэлектрич. потери. После электроочистки электропроводность керамики становится электронной. В исследо-

ванных керамич. материалах ионы металлов, участвующие в электропроводности, находятся в двух энергетич. состояниях: часть их обладает большой энергией закрепления, другая часть закреплена слабо. Диэлектрич. потери и электропроводность определяются в основном слабо закрепленными ионами. Подчеркивается, что в электропроводности участвует только часть ионов щел. металлов, содержащихся в керамике.

Г. Геращенко

6К226. **Пути развития неорганических диэлектриков.** Богородицкий Н. П. «Изв. Ленингр. электротехн. ин-та», 1960, вып. 43, 6—11

6К227. **Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери в некоторых керамических материалах в сильных электрических полях высокой частоты при высокой температуре.** Филатов И. С. В сб. «Физика диэлектриков». М., АН СССР, 1960, 28—36. Дискус., 37—38.—Проведено изучение диэлектрич. потерь, $tg\delta$ и диэлектрич. проницаемости $\varepsilon$ керамич. материалов в сильных электрич. полях высокой частоты при высокой т-ре. Исследовалась керамика Б состава (в %): онотский тальк 91,6, елнинский каолин 5,2, борацит 3,2. В процессе изготовления образцов вводились добавки $BaCO_3$ в кол-ве 1 и 4%, MgO 4 и 6%, парафин 10, 15 и 20%. Установлено, что диэлектрич. потери в исследумых материалах в сильных электрич. полях высокой частоты при высоких т-рах складываются из релаксационных и ионизационных потерь и потерь проводимости. При этом доминирующими являются ионизационные потери. Увеличение кол-ва и размера пор, т-ры, частоты, напряженности поля и длительности приложенного напряжения благоприятствует развитию ионизационных процессов и приводит к возрастанию $\varepsilon$ и $tg\delta$. Некоторое изменение стекловидной и кристаллич. фаз керамики не приводит к существенному изменению $\varepsilon$ и $tg\delta$ в сильных полях и при высоких т-рах.

Из резюме автора

6К228. **Влияние окислов хрома на электрические свойства титаната бария.** Вербицкая Т. Н., Александрова Л. М., Синицина Л. С. В сб. «Физика диэлектриков». М., АН СССР, 1960, 372—384. Дискус., 429—431.—Исследовано влияние небольших добавок окислов Cr на электрич. свойства титаната Ba и сегнетокерамики состава: 94 мол.% $BaTiO_3$ + 6 мол.% $SnO_2$, получаемых синтезом при 1400° из технич. сырья, применяемого для изготовления конденсаторной керамики. В одну партию $BaTiO_3$ вводились добавки $Cr_2O_3$ в кол-ве 0,1—5 мол.%, в другую одновременно добавки $SnO_2$ в кол-ве 6 мол.% и $Cr_2O_3$. Вместо $Cr_2O_3$ в ряде случаев добавляли $BaCrO_4$ в кол-ве 0,1—10 мол.%. Изучены характеристики составов в слабых и повышенных электрич. полях, начаты структурные исследования сегнетоэлектриков рентгенографич. и кристаллооптич. методами. Из сопоставления результатов исследований вытекает, что небольшая добавка $Cr_2O_3$ увеличивает поляризуемость исходного в-ва, повышает величину диэлектрич. проницаемости и коэф. нелинейности сегнетоэлектрика; увеличение кол-ва добавки снижает нелинейные и диэлектрич. характеристики сегнетоэлектрика.

Г. Геращенко

6К229. **Влияние примесей на качество конденсаторов из $TiO_2$.** Tamás Ferenc. Idegen anyagok hatása titándioxid-alapú kondenzátorok minőségére. «Építőanyag», 1960, 12, № 9, 319—323 (венг.; рез. русск., нем.).—Исследовано влияние примесей ($SiO_2$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, CaO, MgO, $K_2O$, $Na_2O$, $SO_3$) в кол-ве 0,1—5 мол.% на качество керамич. конденсаторов из $TiO_2$. Установлено, что влияние примесей определяется их валентностью, радиусом ионов и их размещением в кристаллич. решетке.

Из резюме автора

6К230. **Зависимость удельного сопротивления резисторов от температуры.** Shito Nobuhiko. «Korë кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 8, 1290—1295, A 71—A 72 (японск.; рез. англ.).—Исследовано уд. сопротивление резисторов, приготовленных из газовой сажи и цемента, в зависимости от изменения т-ры. Уд. сопротивление определяли по ф-ле: $\rho=\rho' e^{\Delta\varepsilon/kT}$, где $\Delta\varepsilon$ — энергия активации, $k$ — постоянная Больцмана, $T$ — абс. т-ра. Отмечается, что $\Delta\varepsilon$ резисторов, приготовленных из угольной сажи, уменьшается с увеличением т-ры обработки и почти не отличается от значений $\Delta\varepsilon$ углерода, обработанного при тех же т-рах.

Из резюме автора

6К231. **Кварц для межконтинентальных баллистических снарядов.** Williams A. E. Quartz for I. C. B. M. «Mining Mag.», 1960, 103, № 4, 214—217 (англ.)

6К232. **Новые керамические покрытия на металле, превосходящие стекловидные покрытия на стали.**— New ceramic-coated metal takes over where glassed steel leaves off. «Chem. Engng», 1960, 67, № 20, 130, 132, 134 (англ.).—Фирма Pfaudler разработала новые керамич. покрытия типа пирокерама — Nucerite для различных металлов (стали, инконеля, молибдена). Как и при эмалировании сначала на металл наносится слой грунта, поверх него 2—5 слоев стекла толщиной 0,25 *мм* каждый. Каждый слой обжигают отдельно, после чего подвергают изделие термич. обработке по специальному весьма жесткому режиму при ~1100°. Спец. добавки, введенные в стекло, способствуют его кристаллизации. В результате получается весьма твердая, прочная мелкокристаллич. структура покрытия. Наиболее ценные свойства: прочность на удар превосходит таковую стекла в 18 раз; термостойкость выше, чем у стекла, в 3—4 раза; допустимый перепад т-ры 660°; устойчивость на истирание в 4 раза выше, чем у лабор. стекла; теплопроводность в 13 раз выше, чем у фарфора. Наиболее важно защитное действие, которое оказывает покрытие при высоких т-рах. Молибден оно защищает от окисления при 870°, может выдерживать 1100°.

М. Серебрякова

6К233. **Развитие производства и пути улучшения качества огнеупоров на предприятиях треста «Огнеупорнеруд».** Бардагов Г. Т. «Огнеупоры», 1960, № 10, 433—440

6К234. **Измерение теплопроводности огнеупоров до температуры 1500°.** Пустовалов В. В. «Сб. научн. тр. Укр. н.-и. ин-т огнеупоров», 1960, вып. 3 (50), 282—290.—Приводятся результаты измерения коэф. теплопроводности ряда огнеупорных материалов от 100 до 1500° на горячей стороне, характеристика установки для определения теплопроводности, методика расчета и анализ полученных результатов.

Г. Геращенко

6К235. **Вес динасового кирпича.** Schmid O. Gewichtsbestimmungen von Silikasteinen. «Glas-Email-Keramo-Techn.», 1960, 11, № 9, 328—330 (нем.; рез. англ. франц.).—На сериях образцов динасового кирпича, взятых с одних партий и имеющих одинаковый уд. вес и одинаковую степень превращения кварца, выявлены значительные различия в весе кирпичей, колеблющиеся от 200 до 400 *г*. Эти колебания веса динасового кирпича равного качества и одной партии не объяснены.

А. Говоров

6К236. **Высокоглиноземистые огнеупоры на фосфатной и керамической связке для футеровки печей для плавки алюминия.**—. Phosphate and ceramic bonded high alumina refractories developed for aluminum melting furnaces. «Industr. Heat», 1960, 27, № 8, 1694, 1696 (англ.).—Фирма Harbison — Walker Refractories Co. (США) начала выпускать два новых типа высокоглиноземистых кирпича и мертеля под общим названием «Корал». В зависимости от условий службы кирпичи на фосфатной связке могут применяться как в необожженном, так и в обожженном виде. Кирпичи стойки к эрозии и газонепроницаемы. При 930° и 30 час. выдержки огнеупор не пропитывается расплавом алюминия.

Т. Ряховская

6К237. **Разработка технологии производства капселей из специальных масс с большим числом оборотов для туннельных печей при обжиге мягкого столового фарфора.—** Opracowanie technologii produkcji ochraniaczy z mas specjalnych o dużej obrotowości dla pieców tunelowych do wypału porcelitu stołowego. «Szkło i ceram.», 1960, 11, № 9, 282—286 (польск.).— Разработана технология произ-ва термостойкого муллито-корундового и муллито-кордиеритового капселей для обжига изделий из мягкого фарфора в туннельных печах. Карборундовый капсель на фабриках мягкого фарфора и фаянса применять невыгодно из-за наличия в печах окислительной атмосферы, сокращающей стойкость капселя. В лабор. условиях было изготовлено 10 муллито-корундовых и 6 кордиеритсодержащих масс и изучены их свойства. В качестве сырья использовали огнеупорные глины Ярошув G-2 и Селец G-2 (1 : 1), обожженный технич. $Al_2O_3$, австрийский тальк (для добавки в кордиеритсодержащие массы) и минерализаторы: $TiO_2$, CaO, MgO и тальк. Все исходные материалы размалывали в шаровых мельницах до прохождения через сито 0,06 *мм* (глины — через сито 2 *мм*), затем смешивали также в шаровой мельнице и изготовляли из нее шамот, который мололи до зерна 1 *мм*. Опытные капсельные массы изготовляли пластичным и полусухим способами из шамота и сырой массы в соотношении 1 : 1; образцы обжигали при 1350°. Приведены данные о физ. и термич. свойствах масс. В результате испытаний образцов сделаны следующие выводы: а) муллито-корундовые массы, изготовленные с добавкой минерализаторов $TiO_2$ и MgO (в виде талька, магнезита, доломита) при обжиге на 1350°, обладают свойствами, позволяющими их использовать при произ-ве капселей; б) кордиеритсодержащие массы со средним содержанием талька (15—30%) пригодны для изготовления капселя для обжига мягкого фарфора и фаянса, а с малым содержанием талька (10%) — для обжига твердого фарфора. В настоящее время производятся опыты изготовления капселей из лучших кордиеритсодержащих масс в полупромышленном масштабе на 2 з-дах (Чмелевском и Ходжежском, ПНР). С. Глебов

6К238. **Ковшевой кирпич и стопорные трубки из кыштымского обогащенного каолина.** Бродецкий Г. Г., Ланде П. А., Дьячкова З. С., Михайлов Ю. Ф. «Огнеупоры», 1960, № 10, 443—448.—Показана возможность изготовления качеств. огнеупоров для сталеплавильного произ-ва из обогащенного каолина Кыштымского месторождения. Приводятся результаты исследований лабор. масс, свойства полуфабрикатов и готовых изделий в зависимости от т-ры обжига, результаты минералогич. исследования, технология произ-ва и результаты испытания изделий в службе. Г. Геращенко

6К239. **Повышение производительности завода по производству карборундовых огнеупоров в три раза.** Brown Roy W. Carborundum triples plant capacity. «Glass Ind.», 1960, 41, № 1, 18—21, 51 (англ.).—Приведена технологич. схема з-да. Показано, как путем механизации и автоматизации некоторых технологич. операций удалось увеличить производительность з-да в 3 раза. И. Аснович

6К240. **К вопросу о влиянии структурного типа кристаллической решетки высокоогнеупорных окислов на относительную температуру спекания.** Тресвятский С. Г. «Огнеупоры», 1960, № 10, 467—470.—Приведены результаты работы по определению влияния структурного типа кристаллич. решетки на относительную т-ру спекания (ОТС) х. ч. $Al_2O_3$, BeO, MgO. ОТС определяли снятием «кривых спекания», показывающих зависимость относительной пористости от т-ры обжига. Установлено, что между ОТС и типом кристаллич. решеток высокотемпературных окислов имеется взаимосвязь. Наиболее низкая ОТС у $ThO_2$ и MgO, имеющих кристаллич. решетку с высокой симметрией и совершенной спайностью по 3 направлениям. Наиболее высокая ОТС у $Al_2O_3$, имеющей решетку с плотнейшей гексагональной упаковкой ионов, лишенную спайности. BeO, имеющая гексагональную решетку, полученную деформацией кубич. структуры, и обладающая спайностью по одному направлению, занимает промежуточное значение. Отсюда следует, что способность кристаллич. решеток к пластич. деформированию при спекании и скольжению отдельных фрагментов кристаллов по плоскостям спайности является фактором, благоприятствующим уплотнению материала при спекании образцов, спрессованных из порошков. В. Аутко

6К241. **Изделия из плавленой двуокиси циркония с повышенной термической устойчивостью.** Маргулис О. М., Стовбур А. В., Басалова Г. К. «Сб. научн. тр. Укр. н.-и. ин-т огнеупоров», 1960, вып. 3 (50), 153—171.—Разработан способ изготовления из $ZrO_2$ тиглей и изделий, обладающих высокой термич. стойкостью, что достигается применением кубич. и моноклинной модификаций плавленой $ZrO_2$ в соотношении 1 : 1. Установлено, что кубич. модификация $ZrO_2$, стабилизированная CaO, при 1500° имеет низкую прочность, которая резко повышается при добавлении 50% моноклинной модификации. Коэф. термич. расширения моноклинной модификации $ZrO_2$ и ее смесей с кубической ниже, чем коэф. термич. расширения кубич. модификации $ZrO_2$. Петрографич. и рентгенографич. методами установлена дестабилизация кубич. формы $ZrO_2$, стабилизированной как CaO, так и MgO при длительном нагреве при 1200°. Установлено, что дестабилизация сопровождается увеличением прочности изделий при 1500°. Из резюме авторов

6К242. **Производство сталеразливочных магнезитовых стаканов.** Винокур С. Б., Литвиненко Н. М. «Огнеупоры», 1960, № 10, 440—442.—Произ-во сталеразливочных магнезитовых стаканов на Пантелеймоновском з-де из магнезитового порошка (MgO $\geqslant$ 90%). Шихта состоит из 40% тонкомолотого и 60% зернистого магнезита. Зернистый магнезит увлажняют до влажности 2% и подвергают гидратации в бункере с паровым змеевиком. Затем в бегуны загружают зернистую составляющую, увлажняют ее сульфитно-спиртовой бардой, подают тонкомолотую составляющую и перемешивают 10—12 мин. Влажность массы 2,7—3,3%. Отпрессованные стаканы сушат в сушилках с максим. т-рой в тоннеле 140° в течение 110—120 час. до влажности 0,3%. Высушенные стаканы после рассортировки немедленно загружают в печь обжига. В. Аутко

6К243. **Исследование основных огнеупоров в атмосфере, богатой щелочными парами.** Eloy P., Jaupain M., Plumat E. The behaviour of basic refractories in atmospheres rich in alkaline vapours. «Glass Technol.», 1960, 1, № 4, 162—173 (англ.; рез. нем., франц.).—Исследовано влияние паров щел. солей на поведение основных огнеупоров в условиях, близких к работе регенераторов ванных печей. Установлено, что в общем основные огнеупоры не разрушаются щел. солями, но в случае, если такие огнеупоры содержат заметное кол-во окислов или силикатов Fe, периодически изменяющийся состав газовой среды действует на них разрушающе. Это же явление наблюдалось и при исследовании форстеритовых и магнезитовых огнеупоров. Опытами установлено, что необходимо избегать контакта этих огнеупоров с Si-содержащими материалами, так как в этом случае при высоких т-рах возникает коррозия вследствие образования эвтектик. Исследования огнеупорных материалов с высоким содержанием Mg и низким содержанием Fe выявили высокую стойкость их к действию щел. солей. Разработан спец. тип печи, позволяющий проводить опыты в условиях регулируемой т-ры и контролируемой газовой среды. Л. Струтинский

**6К244. Процессы взаимодействия между хромшпинелидом и периклазом при обжиге.** Френкель А. С., Шмуклер К. М., Сухаревский Б. Я., Гулько Н. В., Балюк С. Т. «Сб. научн. тр. Укр. н.-и. ин-т огнеупоров», 1960, вып. 3 (50), 202—229.—Исследовались условия образования вторичных шпинелидов в процессе взаимодействия между хромитом и магнезитом при обжиге. Изучение проводилось рентгенографич., петрографич. и рациональным хим. анализом. Исследовались образцы, медленно охлажденные и подвергавшиеся закалке. Т-ра обжига 1200—1750°. Установлено, что для каждой т-ры существует предельная конц-ия твердого р-ра хромшпинелида в периклазе. При растворении хромшпинелида в периклазе происходит замещение ионов $Mg^{2+}$ ионами $Fe^{2+}$ и ионами трехвалентных металлов, радиусы которых меньше, чем у $Mg^{2+}$, что подтверждается уменьшением параметра решетки периклаза. Образующиеся твердые р-ры представляют собой твердые р-ры замещения с катионными вакансиями. При охлаждении твердый р-р хромшпинелида в периклазе, стабильный при высоких т-рах, распадается с выделением вторичного шпинелида. Анализ показал, что в состав вторичного шпинелида, выделяющегося при высоких т-рах, входит несколько меньше $Cr_2O_3$ и больше $Fe_2O_3$, чем в первичном хромшпинелиде. Микроскопич. частицы вторичного хромшпинелида обнаруживаются уже при 1500°. Распад твердого р-ра с выделением вторичного шпинелида заканчивается при 1200—1300°.
Г. Геращенко

**6К245. Безобжиговые форстеритовые огнеупоры на периклазовом цементе.** Пирогов А. А, Ракина В. П. «Сб. научн. тр. Укр. н.-и. ин-т огнеупоров», 1960, вып. 3 (50), 172—184.—Проведено исследование по изучению свойств безобжиговых форстеритовых изделий на периклазовом цементе с использованием в качестве заполнителей масс хабозерского оливинита и уктусского дунита (сырого и обожженного при 1450°). Приводятся хим. состав исходных материалов, рецептуры опытных масс, технология изготовления образцов и результаты физ.-хим. испытаний. Установлено, что безобжиговые изделия, изготовленные из оливинита на периклазовом цементе, характеризуются высокой прочностью (300—400 *кг/см²*) после 7 суток твердения в естественных условиях, хорошей устойчивостью к деформации под нагрузкой при высоких т-рах (начало разрушения 1580—1640°, разрушение 1660—1680°), низкой пористостью (10—11%) и достаточным постоянством объема при нагреве до 1650°. Безобжиговые изделия из обожженного дунита в отличие от оливинитовых характеризуются несколько большей пористостью и более широким интервалом деформации под нагрузкой.
Г. Геращенко

**6К246. Исследование форстеритового сифонного кирпича после службы.** Долкарт Ф. З., Кузьмина Л. А. «Огнеупоры», 1960, № 10, 474—477.—Исследования отработавших огнеупоров и литников показали, что по характеру и степени износа форстеритовый сифонный кирпич отличается от полукислого и шамотного. При прохождении металла через сифонную проводку рабочая поверхность форстеритового огнеупора насыщается окислами Fe и (частично) Mn. Начиная с рабочей поверхности канала сифонного кирпича, происходит процесс восстановления окиси Fe в закись Fe, убывающий по мере приближения к наружной поверхности кирпича. Благодаря незначительному износу в службе и отсутствию признаков оплавления применение форстеритового сифонного кирпича может представлять практич. интерес. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 5, 18690.
Из резюме авторов

**6К247. Минералогический состав обожженных смесей магнезит-доломит-окалина и магнезит-доломит-мартеновский шлак.** Басьяс И. П., Лепеса А. М. «Огнеупоры», 1960, № 10, 478—483.—Для выяснения минералогич. изменений при нагревании смесей магнезита и доломита со шлаком, окалиной и ильменитом выполнено минералогич. исследование магнезиально-доломитовых образцов различного состава после обжига в криптоловой печи при 1300, 1450, 1600° в нейтрально-окислительной среде. Образцы прессовались под давл. 300 *кг/см²*. Для состава магнезит-доломит-окалина выявлены области существования различных минералов связки между кристаллами периклаза в зависимости от состава смесей, т-ры и продолжительности обжига. Монтичеллит наблюдается почти во всех образцах, обожженных при 1300° с часовой выдержкой. После обжига при 1450° область его сокращается, а после обжига при 1600° он не обнаруживается. После 3-часовой выдержки образцов при 1450° вместо монтичеллита появляется стекло с кристаллами мервинита и кристаллы $2CaO \cdot SiO_2$. Ферриты Ca образуются при 1300°, с повышением т-ры обжига область их существования распространяется от районов максим. содержания доломита и окалины на районы с малым содержанием доломита. При 1300° в области высокого содержания магнезита и окалины наблюдается магнетит. В смеси магнезит-доломит-мартеновский шлак, обожженной при 1450° с выдержкой 1 час, появляется область существования свободной извести, увеличивается область существования мервинита, меняются контуры распространения ферритов Ca, отсутствует магнетит. Проведено также исследование этих смесей при добавке к ним 10% ильменита.
Г. Геращенко

**6К248. К вопросу о действии основного мартеновского шлака на магнезиально-силикатный ковшевой кирпич.** Александрова Т. А., Алексеева А. Н. «Огнеупоры», 1960, № 10, 470—474.—Микроскопич., рентгенографич. и хим.-аналитич. методами исследовано изменение фазового состава магнезиально-силикатных огнеупоров под влиянием основного мартеновского шлака. Для исследования использовали образцы из смеси тонкоизмельченных дунитового, талькомагнезитового и оливинитового огнеупоров с 40 и 60% шлака, обожженные при разных т-рах. Установлено, что магнезиально-силикатные огнеупоры взаимодействуют с основным мартеновским шлаком, образуя наряду с более легкоплавкими фазами (пироксеноподобным минералом, монтичеллитом) и тугоплавкие (периклаз и шпинель сложного состава). Испытания магнезиально-силикатных огнеупоров в качестве футеровки сталеразливочных ковшей показали заметное налипание и приваривание шлака к огнеупорам.
В. Аутко

**6К249. Предел прочности при сжатии огнеупорных материалов при разных температурах.** Bodin V. Résistance à l'écrasement des produits réfractaires aux différentes températures. «Ind. céram.», 1960, № 520, 203—208 (франц.).—Обзор. Библ. 20 назв.
С. Глебов

**6К250. Опыт определения дополнительной усадки донных плит горшковых печей, происходящей под действием паров щелочей при температуре 1450°.** Rakowska Helena. Próby wyjaśnienia skurczliwości wtórnej płyt piecach donicowych, zachodzącej pod działaniem par alkaliów w temperaturze 1450 °C. «Szkło i ceram.», 1960, 11, № 9, 257—260 (польск.).—Проведены опыты по определению влияния разных производственных факторов (рода сырья, зернового состава шамота и кажущейся пористости) на дополнительную усадку (ДУ) шамотных донных плит горшковых стеклоплавильных печей в условиях их службы при т-рах 1450—1500° и действия паров щелочей, выделяющихся при варке стекла. Для этого 11 образцов многошамотных брусков (55 × 55 × 75 *мм*) разного состава были помещены на 6—12 недель на донную плиту горшковой печи в загрузочной части. После испытания бруски вынуты из печи и повторно подвергнуты исследованию. Многошамотные бруски с мелким зерном шамота (0—2 *мм*) дали значительную ДУ (3—4%) и были

слабо разъедены. Грубозернистые образцы (зерно до 9 *мм*), особенно с прерывистым зерновым составом, дали миним. ДУ и почти не подверглись коррозии. Во всех пробах наблюдалось значительное увеличение содержания щелочей и наличие мелкокристаллич. муллита. Наиболее стойкими оказались образцы, изготовленные из огнеупорных глин Червона Вода G-3 и Ярошув PG-2. Влияния кажущейся пористости на ДУ образцов в службе отмечено не было. С. Глебов

**6К251. Использование огнеупорных материалов в металлургии. Части II, III.** Palacios Reparaz Jose M. Materiales refractarios para la industria del hierro y del acero. Parte II. III. «Dyana», 1960, 35, № 2, 102—114, № 10, 757—765 (исп.)

**6К252. Использование огнеупоров на металлургическом заводе фирмы Consett Iron.** Storey C. Refractories usage at Consett Iron Company, Limited. «Refractories J.», 1960, 36, № 8, 238—240, 242 (англ.)

**6К253. Условия использования огнеупоров в качестве футеровочного материала в вагранках.** Tsutsumi Nobuhisa. «Имоно, J. Japan Foundrymen's Soc.», 1960, 32, № 5, 346—349 (японск.; рез. англ.).—Рассмотрены возможности применения огнеупорного кирпича, огнеупорных замазок и материалов в качестве футеровочного материала для вагранок в зависимости от их состава, условий плавки, размера и формы вагранок. Из резюме автора

**6К254. Испытание нового материала, используемого при ремонтах вагранок.** Ota Taro, Nishikawa Yukio. «Имоно, J. Japan Foundrymen's Soc.», 1960, 32, № 5, 340—345 (японск.; рез. англ.).—На основании микроскопич. и рентгенографич. исследования рекомендуется в качестве материала, используемого при ремонте футеровки вагранок, применять смесь грубоизмельченных кварцитов и тонкоизмельченного пирофиллита. Из резюме авторов

**6К255. Об использовании кремнеземистых материалов при ремонте футеровки вагранок.** Tamura Hajime. «Имоно, J. Japan Foundrymen's Soc.», 1960, 32, № 5, 335—340 (японск.; рез англ.).—Исследованы свойства материала «Daubpax», представляющего собой смесь естественного и искусств. $SiO_2$ высокой степени чистоты с частицами, проходящими через сито 100 меш и частицами, задерживающимися на сите 10 меш, используемого при ремонтах футеровки вагранок. Лучшие показатели прочности на сжатие сырец показывает при влажности 6—8%, наивысшей устойчивостью к воздействию шлаков материал обладает после 4—6 дней подвялки. Как футеровочный материал «Daubpax» обладает лучшими свойствами, чем пирофиллитовый кирпич. Из резюме автора

**6К256. Стойкость к истиранию кислотоупорных кирпичей для вагранок.** Makiguchi Toshisada, Hayashi Takeshi. «Имоно, J. Japan Foundrymen's Soc.», 1960, 32, № 5, 319—325 (японск.; рез. англ.).—Исследована стойкость к истиранию кислотоупорных кирпичей в зависимости от содержания в них $SiO_2$; чем выше конц-ия $SiO_2$, тем выше их вязкость при высоких т-рах и лучше свойства. Из резюме авторов

**6К257. Образование колец во вращающихся печах при спекании магнезита.** Кнежевић Милош Б. Стварање прстена у ротационој пећи за синтеровање магнезита. «Гласник хем. друштва», 1958—1959, 23—24, № 3—4, 219—222 (сербо-хорв.; рез. англ.).—Исследования образования колец (ОК) во вращающихся печах при спекании магнезита проведены над двумя видами исходного материала. Первый имел в качестве основной примеси CaO, второй $SiO_2$. Установлено, что ОК происходит при обжиге материала, основной примесью которого является $SiO_2$. При спекании материалов другого состава не только не происходит ОК, но и существующие кольца уничтожаются. Причина ОК — резкое повышение в некоторых местах печи т-ры в спекаемом материале, при котором создается значительное кол-во вязкой жидкой фазы. Избежать ОК можно удлинением пламени, так как при этом смягчаются температурные скачки, уменьшается кол-во жидкой фазы и создаются условия, при которых р-ция происходит, в основном, в материале, находящемся в твердом состоянии. С. Типольт

**6К258. Физические свойства керамических режущих материалов. Влияние размера на прочность при изгибе.** Okushima Keiji, Fujii Yoshiya. «Сэймицу кикай, J. Soc. Precis. Mech. Japan», 1960, 26, № 1, 15—18 (японск.; рез. англ.).—Исследование зависимости предела прочности керамич. резцов на изгиб показало, что прочность на изгиб пропорциональна $V^{-1/m}$, где $V$ — объем образца, а $m$ — постоянная = 4,2, подсчитанная из эмпирич. данных. Из резюме авторов

**6К259. Обзор экспериментальных работ в целях получения искусственных алмазов.** Мацуяма Хидэтаро. «Тансо, Carbons», 1960, 8, № 1, 24—28 (японск.).—Библ. 8 назв.

**6К260. Новое о синтезе алмазов компанией General Electric Co.** Rodewald Hans. Neues über die Diamantsynthese der General Electric Co. «Chimia», 1960, 14, № 5, 162—165 (нем.).—Описана аппаратура и процесс синтеза искусств. алмазов, разработанные General Electric Co. (см. также РЖХим, 1960, № 14, 56462). В качестве основного материала для внешних оболочек камеры высокого давления использовались ZrC и TaC со связкой из тугоплавкого металла. Собственно камерой служил цилиндр из пирофиллита $Al_4(OH)_4$-$[Si_8O_{20}]$, который обеспечивал электро- и теплоизоляцию и не терял своих механич. свойств в условиях высоких т-р и давлений. В центре камеры помещается слой графита, выше и ниже его — слои металла (Ta, Cr, Mn, Ni и др.). Необходимая т-ра (1700—2600°) создавалась путем пропускания постоянного тока по оси цилиндра, причем конич. поршни, создававшие в системе давл. 50 000—130 000 *атм*, являлись, одновременно электродами. В процессе повышения давления и т-ры на границе металл — графит образуется «переходная зона», состоящая из сплава карбида металла с металлом, насыщенным С. Рост кристаллов алмаза со скоростью до 0,1 *мм/мин* происходит на границе графита и переходной зоны. В процессе р-ции образуются сильно эндотермич. соединения С, напр., в момент их разложения возникают атомы С, обладающие большой энергией. Эти атомы бомбардируют поверхность растущего кристалла алмаза и являются как бы строительным материалом для его решетки. В. Росоловский

**6К261. Отливка изделий из высокодисперсных глинистых масс.** West Richard, Coffin Leon. Casting of ware with highly dispersed clay bodies. «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1960, 39, № 9, 462—464 (англ.).—Исследования свойств шликеров, приготовленных из одних и тех же глин, но в разной степени диспергированных, показали, что повышение дисперсности глинистого компонента путем помола, улучшает литейные характеристики шликеров и однородность продукции, но слегка уменьшает скорость отливки. Повышение уд. поверхности вызывает повышение поверхностной активности глины, повышая тем самым эффективность действия данного кол-ва электролита. Следовательно, контроль высокодисперсных шликеров не следует ограничивать определением их относительной вязкости, так как их вязкость может быть повышенной несмотря на лучшие литейные свойства. А. Говоров

**6К262. Новые пути в изготовлении гипсовых форм.** Litzow K. Neue Wege in der Gipsformenherstellung «Ber. Dtsch. keram. Ges.», 1960, 37, № 9, 434—441 (нем.; рез. англ., франц.).—В качестве материала для изготовления гипсовых форм рекомендуется использовать наряду с гипсом отвердители (полиэфиры и эпоксидные отвердители), которые позволяют повысить прочность и износостойкость форм. Отмечается, что затра-

ты на отвердители, а также некоторое усложнение технологии изготовления форм полностью окупаются существенно возрастающей продолжительностью их эксплуатации. Разработан усовершенствованный процесс изготовления гипсовых форм, предусматривающий раздельное проведение операций несколькими рабочими. Отмечается, что этот способ более производителен по сравнению с методом последовательного проведения операций одним рабочим. Приведены схемы используемого для изготовления гипсовых форм оборудования, включающего установку для подготовки гипса, форм для разливки гипса, вакуумной установки и др. Установлено, что качество гипсовых форм значительно повышается обработкой под вакуумом. При этом существенно возрастает продолжительность эксплуатации форм. Установлена зависимость производительности гипсовых форм от метода работы, показывающая, что использование наиболее прогрессивных методов работы поднимает производительность со 100 до 190%. Г. Масленникова

**6К263. Развитие кирпично-черепичной промышленности.** Krofta J. Další rozvoj cihlářského průmyslu. «Stavivo», 1960, 38, № 5, 154—157 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.).—Обсуждаются вопросы развития кирпично-черепичной пром-сти в Чехословакии. Приводятся технико-экономич. показатели произ-ва разного вида строительных материалов. Я. Сатуновский

**6К264. Использование летучей золы для производства керамических стройматериалов.** Kubiczek Kazimierz, Matulkiewicz Bronisław. Wykorzystanie popiołow lotnych do produkcji wyrobów ceramiki budowlanej. «Szkło i ceram.», 1960, 11, № 8, 237—240, 2—3 (обл.) (польск.; рез. русск., англ., франц.).—Приводятся результаты опытов по использованию летучей золы для произ-ва изделий стройкерамики в Англии и Венгрии, а также результаты собственных работ, показывающих возможность применения золы для формовки керамич. изделий методами пластич. и полусухого прессования на гидравлич. и вибрационных прессах. Из резюме авторов

**6К265. Выцветы в кирпичной кладке. Часть II. Выцветы в растворах на основе извести, глинита, песка.** Chatterji A. K., Dhariyal K. D. Efflorescence in brickwork. Part II. Efflorescence in lime-surkhi-sand mortars. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, A19, № 8, 373—376 (англ.).—Исследовалось образование выцветов $KNO_3$ на поверхности блоков из р-ра извести, глинита и песка в пропорции 1 : 2 : 9 по весу вследствие их погружения на 1 *см* в водн. р-р $KNO_3$. Глинит был получен обжигом суглинка, содержащего 30% каолинита, при 600, 700, 800, 900, 1000°, и последующим помолом. Установлено, что выцветы минимальны у блоков, показавших максим. механич. прочность вследствие максим. активности глинита, но не у блоков с наименьшим эффективным радиусом пор. Максим. активность глинит имел после обжига при 800°. Эта связь между максим. активностью глинита и миним. — выцветами объясняется тем, что максимально активный глинит соответствует максим. степени нарушения кристаллич. структуры глинистого компонента, при которой возможно максим. связывание ионов соли. Часть I см. РЖХим, 1959, № 13, 46506. А. Говоров

**6К266. Исследование пористости и водопоглощения кирпича и черепицы.** Leusden C. O. Pels. Untersuchungen über die Porosität und das Sättigungsverhalten von Dach- und Mauerziegeln. «Ziegelindustrie», 1960, 13, № 18, 663—667 (нем.).—Исследованы пористость (П) и водопоглощение (В), как факторы, определяющие главные свойства керамики, и проверены точность различных методов их определения. Кроме общепринятых методов для измерения В в работе применены методы: а) измерение кол-ва протекающего через насыщенный водой черепок воздуха при значительных давлениях последнего; б) насыщение системы пор образца ртутью и в) определение размеров и кол-ва пор под микроскопом. Сделаны выводы, ставящие под сомнение достоверность применяемых в настоящее время методов определения В; не установлена точная закономерность связи между П, В и морозоустойчивостью, на которую кроме П влияют скорость замораживания, сопротивление всей системы пор к проникновению в нее льда и склонность к его обратному выдавливанию. Уже при давлении воздушного потока ~10 *ати* кол-во протекающего через черепок воздуха резко меняется при изменении положения образца в отношении направления воздушного потока — продольном, поперечном или перпендикулярном к последнему. Это свидетельствует о том, что В зависит не только от кол-ва, но и от структуры пор и что значения В для черепков различной структуры между собой несравнимы. Весьма значительна роль характера соприкосновения испытуемого образца с водой; одностороннее впитывание, обусловливающее свободное удаление воздуха из системы пор, дает всегда показания В на 20% больше, чем при полном погружении, когда значительное кол-во воздуха оказывается запертым в порах образца. Выявлены закономерности, касающиеся скорости водонасыщения, графич. определения окончания водонасыщения открытыми порами, явления морозоустойчивости в его связи с В. Л. Лифшиц

**6К267. Изготовление пористого кирпича.** Scholl Fritz. Über die Herstellung poröser Ziegel. «Ziegelindustrie», 1960, 13, № 18, 655—662 (нем.).—Приводятся различные способы получения пористого кирпича: применение пористых добавок (трепел, кизельгур, вермикулит), испаряющихся добавок (нафталин, антрацен и др.), низкокипящих жидкостей, газовыделяющих комбинаций к-т с карбонатами и выгорающих добавок (уголь, опилки, торф и др.). Проведено исследование относительно показателей объемн. веса кирпича, изготовленного из смесей глин с различным содержанием $SiO_2$ при добавке к ним в качестве выгорающей добавки паровозного шлака разной гранулометрии в разных соотношениях. Установлено, что объемн. вес и прочность уменьшаются с увеличением кол-ва выгорающих добавок и уменьшения размеров зерен шлака; соответственно уменьшается и механич. прочность. Приведены ссылки на результаты экспериментов по уменьшению объемн. веса керамич. изделий с помощью вспенивающих и поверхностно-активных добавок: алифатич., ароматич. или тех и других углеводородов с 10—20 атомами С. Приведены соображения о значительном удешевлении обработки и упрощении технологии произ-ва при применении вспенивающих добавок. Л. Лифшиц

**6К268. Опыты по производству мозаичных плиток из отечественного сырья.** Moldvai Rezsőné. Kísérletek hazai nyersanyagból kerámiai mozaikkő gyártására. «Épitőanyag», 1960, 12, № 8, 273—277 (венг.; рез. русск., нем.).—Проведены опыты по изготовлению мозаичных цветных плиток пластичным методом из венгерского сырья. В качестве основного сырья использовались иллитсодержащие глины месторождений Холлохаза и Киштерене, в качестве добавок — красящие окислы $MnO_2$, $Cr_2O_3$, $TiO_2$, $CoCl_2$ или подглазурные керамич. краски. Красящие окислы в кол-ве 1—10% примешивали к иллитовой глине Холлохаза, изготовляли сначала цветной шамот, а затем дробили, смешивали шамот в разных цветных комбинациях со смесью обеих глин и прессовали мозаичные плитки разных цветных комбинаций. Иллитовая цветная мозаичная плитка оказалась пригодной для архитектурных целей. Из резюме автора

**6К269. Автоматическая установка для сигнализации о наличии металла в формовочной массе.** Байдал К. П., Донцов Н. В., Огурцов А. Н. «Строит. материалы», 1960, № 10, 28.—На Черемушкинском ке-

рамич. з-де внедрена автоматич. установка, сигнализирующая о попадании ферромагнитных материалов в шихту. Установка состоит из чувствительного элемента-датчика, систем блокировки и сигнализации. В качестве чувствительного элемента использован индуктивный датчик типа DU-2, установленный под транспортерной лентой, которая подает сырьевую массу из подготовительного отделения в формовочное.

Г. Геращенко

**6К270. Электровыгрузчик кирпича из кольцевых печей.** Ластиков М. Д. «Строит. материалы», 1960, № 10, 28—29.—Принципиальная схема электровыгрузчика кирпича и золы из кольцевых печей.

Г. Геращенко

**6К271. Диэлектрическая импульсная сушка керамических масс.** Halling H.-H. Impulstrocknung keramischer Massen. «Elektrowärme (BRD)», 1960, **18**, № 6, 191—192 (нем.; рез. франц., англ.).—При диэлектрич. сушке прилагаемая мощность ограничена опасностью растрескивания или деформации изделий. Эта опасность исчезает, если генератор подает высокую мощность лишь отдельными импульсами. Установлено, что расходуемая при этом энергия в периоды между импульсами снижается в два раза без замедления процесса сушки по сравнению с постоянным облучением ВЧ-полем. Таким образом улучшается коэф. полезного действия генератора. См. также РЖХим, 1960, № 21, 85558.

А. Говоров

**6К272. Техноэкономические показатели расхода основных и вспомогательных материалов дают возможность составить реальный баланс материалов.** Schäf Friedrich, Petzold Herbert. Kennziffern des Produktionsverbrauches führen zu realer Materialbilanz. «Silikattechnik», 1960, **11**, № 9, 415—416 (нем.).—Перечисляются отдельные элементы, которые должны быть учтены при составлении технически обоснованных расходных норм на единицу изделия, на основании которых можно перейти к материальному балансу в керамич. произ-ве. Приводятся ф-лы, позволяющие, исходя из массы изделия и принятой технологии его изготовления, рассчитать неизбежные потери в материалах при произ-ве керамики.

С. Шуэль

**6К273. Транспорт по подвесным путям ускоряет технологический процесс производства электроизоляторов.—.** Overhead conveyors speed operations. «Ceram. Age», 1960, 76, № 3, 34—35 (англ.).—Приведены 12 фотографий и краткое описание использования транспорта полуфабриката и готовых изделий по подвесным рельсам на изоляторном з-де Ohio Brass Co (США), изготовляющем линейные изоляторы высокого напряжения типа Future. Применение непрерывного транспорта (за исключением съема изоляторов для выдержки на складе, погрузки на вагонетку туннельных печей и съема с них, которые производятся вручную) значительно ускорило произ-во и повысило качество изоляторов. Испытание изоляторов на пробой (в течение 3 мин.) производится также на непрерывном конвейере.

С. Глебов

---

**6К274. Микроскопия керамики, цементов, стекол, шлаков и формовочных песков.** Инсли Г., Фрешетт В. Д. Перев. с англ. М., Госстройиздат, 1960, 298 стр., илл., 10 р. 40 к.

---

**6К275. Усовершенствование высокотемпературных электроизоляционных материалов.** Carwardine Anthony John. Improvements in and relating to high temperature electric insulating materials. [The English Electric Co. Ltd]. Англ. пат. 827243, 3.02.60.—Патентуется метод изготовления высокотемпературных электроизоляционных материалов на основе порошка слюды или силикатов магния, связанных окисью алюминия, полученной из $Al(OH)_3$, которая, в свою очередь, создается при гидролизе щел. окиси алюминия или другого гидролизуемого органич. соединения алюминия. В качестве указанной щел. окиси может быть использовано соединение — изопропановая окись Al—$-[(CH_3)_2CHO]_3Al$, которое связывает слюду в процессе нагревания до 750° в течение нескольких часов, после чего полученный электроизоляционный материал медленно охлаждают и, если требуется, возвращают для конечной обработки. Свойства типичной смеси, состоящей из 60% флогопита и 40% глинозема, следующие: усадка по диаметру (диск диам. 31,7 *мм*) = = 0,1%; уд. в. = 1,63; водопоглощение (Британский стандарт 1598/1949) = 30%; прочность на растяжение = 161,7—224,9 *кг/см²*; диэлектрич. постоянная при 1 *кгц* = 3,03; $\text{tg}\,\delta$ при 1 *кгц* $= 4 \cdot 10^{-2}$; электрич. прочность = 11,1—15,8 *кв/мм*; сопротивление при 300° = $= 6 \cdot 10^{11}—3 \cdot 10^{12}$ *ом см*; при 600° $= 4 \cdot 10^{8}—5 \cdot 10^{9}$ *ом см*. При этом гидроокись алюминия осаждается при гидролизе р-ра указанной изопропановой окиси алюминия в низкомолекулярном спирте. Последний может быть представлен изопропиловым спиртом или толуолом. Осажденная гидроокись алюминия превращается в окись алюминия при удалении р-рителя при нагревании. В качестве порошка слюды могут быть использованы измельченный флогопит или мусковит, а в качестве указанных силикатов — тальк или стеатит.

Г. Масленникова

**6К276. Способ производства плавленой окиси магния для электроизоляции.** Andres Zdeněk. Způsob výroby taveného kysličniku hořečnatého pro elektroisolačni účely. Чехосл. пат. 92791, 15.11.59.—Для целей электроизоляции во многих электроприборах используют чистую порошкообразную плавленую MgO, имеющую, однако, тот недостаток, что т-ра ее плавления при произ-ве в дуговых печах чрезмерно высока (2600—2800°). Для снижения т-ры плавления MgO предложено прибавлять к $MgCO_3$ или прокаленной MgO, служащим сырьем при плавке, добавки $SiO_2$, $Al_2O_3$, CaO или $Fe_2O_3$ в чистом виде или в виде шамотного боя, сырого или обожженного каолинита, талька или природного обожженного магнезита. Кол-во примесей в готовом продукте не должно, однако, превышать (вес.%): $SiO_2$ 3,5, $Al_2O_3$ 2, $Fe_2O_3$ 1, CaO 2, щелочей 0,25, а кол-во MgO должно быть $\geqslant 94$%.

С. Глебов

**6К277. Метод и аппарат для изготовления синтетической слюды.** Worden Edgar C. Method and apparatus for manufacturing synthetic mica. [Synthetic Mica Corp.]. Пат. США 2923754, 2.02.60.—Патентуется новый совершенный способ и аппаратура для изготовления искусств. слюды, отличающейся хим. чистотой, высокими термич. и изоляционными свойствами. Для изготовления применялась фтор-флогопитовая слюда хим. ф-лы $K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$ состава (в молях): K 2—2,1, Mg 6, Al 2, Si 6, $O_2$ 20, F 4,12—4,5 и шихта состава (в вес.%): $K_2SiF_6$ 19,4, калиевый полевой шпат 19, $SiO_2$ 23,9, $Al_2O_3$ 8,8, MgO 28,9. Дано подробное описание печи сопротивления, электрообогрев которой осуществлялся графитовыми электродами (парой основных электродов и вспомогательных, расположенных под углом к основным электродам). Шихта засыпалась в камеру печи порошкообразная и гранулированная. Непрерывное расплавление, изотермия и охлаждение обеспечивали большую производительность, рост кристаллов и высокую чистоту материал.

В. Ришина

**6К278. Диэлектрические материалы и процесс их изготовления.** Pierrot André, Lescroel Yves, Bernard Nicolle. Matériaux diélectriques et procédés pour leur fabrication. [Lignes Télégraphiques et Téléphoniques]. Франц. пат. 1222657, 13.06.60.—Диэлектрические материалы с высоким значением диэлектрич. постоянной ($\varepsilon > 20\,000$ до $1 \cdot 10^6$) и $\text{tg}\,\delta < 5$ (при 20°, напряжении $\sim 5$ *в*, частоте 50 *гц*) отличаются тем, что состоят из смеси: $xFe_2O_3 + yNiO + zZnO$, где $x + y + z = 100$; $45 \leqslant x \leqslant 52$ и $0 \leqslant z \leqslant 40$; к этой смеси

добавляют до 10% одного или нескольких х. ч. окислов $TiO_2$, $SiO_2$ или $ZrO_2$. Из смеси с добавкой временных пластификаторов изготовляют методом прессования или протяжки пластинки, таблетки или трубки и подвергают их обжигу в амосфере воздуха или $O_2$ при 1100—1400°, а затем медленно (~15 час.) охлаждают также в окислительной атмосфере. Описанным способом из смеси изготовляют малогабаритные конденсаторы для размыкания связи или для фильтров питания при постоянном напряжении, особенно рекомендуемые для печатных схем и использования с транзисторами. Приведено 5 примеров шихт и изготовления малогабаритных конденсаторов с разными характеристиками. С. Глебов

6К279. **Составы железных шпинелей для магнитострикционных ферромагнетиков.** Harvey Robert L. Ferrospinel compositions. [Radio Corp. of America]. Пат. США 2925388, 16.02.60.—Добавки небольших кол-в $Co_3O_4$ в Ni-Zn-Fe-шпинель (Ш) улучшают магнитострикционные свойства Ш, используемой в качестве материала для магнитострикционных преобразователей. Смесь (в молях): NiO 0,5 и $Fe_2O_3$ 0,5 с добавкой 0,8 вес.% $Co_3O_4$ перемешивается в лопастной мешалке. Добавки $Co_3O_4$ вводятся от 0,1 до 1,5%, в качестве реактива можно применять $CoCO_3$. Спекание смеси производится в воздухе при 1150° в течение 1 часа, после охлаждения материал измельчается до < 0,01 *мм*. Порошок смешивается с органич. связкой (парафин) с добавкой смазки (Zn-стеарат) и затем прессованием формуются изделия. Обжиг изделий происходит в течение 1 часа при 1400° в воздухе, охлаждение со скоростью 75—100° в мин. Коэф. электромеханич. связи $k$ и $\lambda$ у полученного преобразователя на 50% больше, чем без добавок $Co_3O_4$. Повышение $k$ и $\lambda$ происходит вследствие внедрения атомов Co в кристаллич. решетку. Кол-во кислорода, связанного с каждым атомом Co в Ш, неизвестно, поскольку неизвестно кол-во кислорода, отданного или присоединенного при обжиге. Однако кол-во Co, который остается в обожженном изделии, составляет 73,4% от добавляемого Co в виде $Co_3O_4$. Ni-Ш без $Co_3O_4$ имеет $k = 0{,}18$, а при 1,1% $Co_3O_4$ $k = 0{,}31$. Г. Соколов

6К280. **Усовершенствование неметаллических материалов для магнетиков.** Campbell George. Improvements in or relating to non-metallic magnetic materials. [The Plessey Co. Ltd]. Англ. пат. 844610, 17.08.60.—Постоянные магниты из неметаллич. материалов (М) на основе $Fe_2O_3$ и $Co_3O_4$ изготовляют прессованием с добавкой небольшого кол-ва связки. Улучшение свойств М достигается смешением окислов Fe и по меньшей мере одного из окислов металлов — Ba, Sr и Pb со смолистой связкой, затвердевающей при нагревании. В качестве связки М используется этоксиленовая смола, продающаяся под названием «Аралдит». М смешивается с 5 вес.% смолы (Аралдит XV) и 5% цемента для смолы, одновременно добавляется ацетон, чтобы образовалась паста. Паста гранулируется в вибрационном грануляторе через сетку в 30 меш, подсушивается при т-ре ⩽ 50°, просеивается и М крупностью 30—100 меш используется для изготовления магнитов. Прессование изделий производится под давл. 31,4 *кг/мм²*, затем изделия нагревают до 170—200° для отвердевания связки, подвергают механич. обработке и намагничиванию. Порошок М может быть отпрессован непосредственно на сердечнике или вставке магнита. Свойства магнитов из этого М следующие: плотность 3,6 *г/см³*, $B_s$ 1400 *гс*, $H_c$ 950 *э*, BH максим. $0{,}33 \cdot 10^6$ *гс э*. Г. Соколов

6К281. **Способ производства основных или нейтральных огнеупорных изделий.** Heuer Russell Pearce. Způsob výroby zásaditých nebo neutrálních žárovzdorných tvárnic. Чехосл. пат. 93240, 15.12.59.—Предложен способ прессования безобжиговых основных или нейтр. огнеупорных изделий, покрытых с наружных сторон металлич. пластинами, отличающийся тем, что нижняя часть металлич. обоймы (МО), вставляемая в коробку пресса перед прессованием, состоит из дна и 2 боковых стенок, согнутых под углом, несколько > 90°; верхняя часть МО прикреплена к верхнему штемпелю пресса. К нему крепится также выступ, образующий в изделии углубление для подвески готового изделия к арматуре печи. После установки частей МО в форму пресса засыпают шихту и производят прессование изделия. При этом стенки и дно МО принимают точные прямоугольные очертания формы, а верхнюю грань точно закрывает накладка, крепленная к верхнему штемпелю. Для лучшей связи МО с телом изделия на верхней части и дне сделано по 8, а на боковых стенках по 4 отогнутых внутрь зубца. Отпрессованное изделие покрыто МО с 4 сторон. Дано 7 детальных чертежей, поясняющих способ прессования и устройства МО. С. Глебов

6К282. **Способ изготовления высокоогнеупорных химически устойчивых масс и изделий.** Kanert Erich, Reichardt Helmut. Verfahren zur Herstellung von höchstfeuerfesten und chemische widerstandsfähigen Massen oder Formkörpern. [Westdeutsche Kalk- und Portlandzement-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 1067355, 14.04.60.—С целью существенного повышения хим. устойчивости огнеупоров, изготовляемых на основе щел.-зем. окислов (напр., спекшейся CaO, доломита и др.), предложено к основному окислу или окисному соединению, вводимому в состав массы в кол-ве ⩾ 50—70%, добавлять те же материалы в форме металлов (2—10%) или безкислородных соединений — карбидов, цианамид-цианидов, нитридов (2—30%). Эти добавки, окисляясь в процессе хранения и эксплуатации, вызывают уплотнение структуры огнеупора и значительно повышают устойчивость его к воздействию расплавленного металла. При повышенной пористости предварительно спеченного (и стабилизированного) окисного материала, применяемого в качестве основного, к нему добавляют увеличенное кол-во щел.-зем. металлов. Для спец. металлургич. целей предложено вводить в форме металлов, окислов или солей соответствующие легирующие компоненты — Cr, Mo, Ni, Co, Ti, V, W и др., одни или в сплавах с металлами группы Fe, что еще более увеличивает устойчивость огнеупоров к эрозии. Легирующие компоненты рекомендуется вводить (полностью или частично) в форме солей, легко разлагающихся при нагревании и дающих в-во в тонкораспределенной форме; эти добавки могут вводиться в форме руд и шлаков. Колич. соотношение добавок выбирается таким, чтобы щел.-зем. металлы и их бескислородные соединения, обладающие дезоксидирующими свойствами, обеспечивали полное восстановление содержащихся в огнеупоре легирующих компонентов и металлов группы Fe. Одновременно, находясь в огнеупоре в избытке, щел.-зем. металлы оказывают дезоксидирующее влияние на окисные составляющие расплавы, что создает благоприятные условия для получения качеств. сталей, металлов и сплавов. В состав огнеупоров, используемых в атомно-энергетич. пром-сти, вводят добавки B, Be и их окислов. Все добавки рекомендуется вводить в тонкой фракции с величиной зерен < 0,8 *мм*, восстановители (карбид и др.) 0,3—0,8 *мм*, соли < 0,05 *мм*. Массы формуют с использованием органич. связок (5—10%) или без них. Предложенные огнеупоры могут быть безобжиговыми и изготовляться в виде больших блоков. Для защиты против гидратации и окисления на поверхность таких огнеупоров предложено наносить смолистые в-ва, органич. пластич. массы (эфир целлюлозы и др.) или герметизировать их фольгой и жестью. Л. Струтинский

6К283. **Метод покрытия и пропитки пористого огнеупорного изделия.** Tarkan Stuart E., Lawendel Henry W. Method for coating and infiltrating a

porous refractory body. [Sintercast Corp. of America]. Пат. США 2922721, 26.01.60.—Метод одновременной пропитки и покрытия пористого огнеупорного изделия металлом отличается следующим. Спрессованное спекшееся пористое огнеупорное изделие (напр., горячепрессованные турбинные лопатки или сопла из TiC, имеющие пористость ~40%) покрывают снаружи тонкой первичной пленкой металла с высокой т-рой плавления (напр., Ni). Металлич. пленку наносят путем окраски или обрызгивания боковых поверхностей изделия суспензией из металла в улетучивающейся жидкости (напр., смоле, растворенной в органич. р-рителе). Толщина пленки должна составлять 0,25—0,75 *мм*. После затвердения покрытия изделие помещают в углубление формы, в которое вокруг изделия набивают тонкий порошок $ThO_2$. На свободный от металла торец изделия помещают жароупорный сплав на основе Ni, т-ра плавления которого на 50° ниже, чем у Ni (напр. в %: Cr 13—16, Fe 6—8, Al 0,4—0,8, Ti 2,25—2,65, Nb 0,2—1,2, C 0,1, Ni остальное), и форму с изделием в засыпке помещают в печь с т-рой ~1410°, где выдерживают при этой т-ре ~20 мин. Сплав плавится, заполняет все поры изделия и просачивается через металлич. пленку на поверхности изделия, но не плавит ее, а образует с ней сплав. Изготовленные таким методом изделия выдерживают т-ру до 985° при напряжении на изгиб 1120 *кг/см²* в течение > 100 час. без разрушения. Приведено 5 примеров. С. Глебов

**6К284. Производство необожженного силикатного кирпича.** Инамура Ясуси. [Куросаки ёгё кабусики кайся]. Японск. пат. 9877, 26.11.57.—К порошку кремня ($SiO_2$) добавляют в качестве связки небольшое кол-во портланд-цемента и извести. Смесь замешивают на воде и формуют. Когда кирпич несколько затвердеет, его сушат до полного отвердевания на воздухе или же отверждают в воде или на пару. Т-ра размягчения под нагрузкой и коэф. теплового расширения такого кирпича выше соответствующих показателей обычного динасового кирпича. Пример. К порошку кремня с частицами размером 5—3 *мм* 15,8%, 3—2 *мм* 12,3%, 2—1 *мм* 13,6%, 1—48 меш 12,3%, 48—100 меш 10,6% и < 100 меш 35,4% добавляют известковое молоко (~5% в пересчете на известь) или портланд-цемент (2—3%). К порошку кремня вместо портланд-цемента можно добавлять известковое молоко, а также сульфитный или сульфатный щелок в кол-ве 2—5% от кол-ва порошка кремня. Смесь хорошо перемешивают и формуют кирпич. Отформованный кирпич сушат 2—3 суток на воздухе, после чего выдерживают в воде (в тех случаях, когда в качестве связки использовали портланд-цемент). Состав полученного кирпича (в %): $SiO_2$ 94,01, $Al_2O_3$ 0,71, CaO 2,95, $Fe_2O_3$ 1,11; MgO 0,35, MnO 0,1. Его кажущийся уд. в. 2,55; об. уд. в. 2,10; пористость 17%; сопротивление на сжатие 380 *кг/см²*; огнеупорность 1730°. М. Гусев

**6К285. Сфероидальный огнеупорный материал и способ его производства.** McMullen John C. Spheroidal refractory material and method of making. [The Carborundum Co.]. Пат. США 2924533, 9.02.60.—Расплавленная в дуговой электропечи смесь, состоящая (в вес.%) из: $ZrO_2$ 45—75, $SiO_2$ 55—25 или $ZrO_2$ 22,5—75, $SiO_2$ 25—55 и $Al_2O_3$ 0—22,5, выпускается тонкой струей из печи. Струя подвергается действию сжатого воздуха давл. 0,7—4 *атм*, выпускаемого через несколько тонких сопел. Поток воздуха уносит частицы расплава на расстояние 2—3 *м*, по пути они принимают форму, близкую к сферической, и отвердевают до падения; значительного повышения твердости сферич. частиц (СЧ) можно добиться окончательным их охлаждением в холодной воде. Размеры СЧ зависят от давления сжатого воздуха и колеблются в пределах от + 8 меш до —10 меш. СЧ из смесей $ZrO_2 + SiO_2$ состоят из тонких кристаллов $ZrO_2$ (~2 μ), окруженных кварцсодержащей стеклофазой. СЧ из $ZrO + SiO_2$, особенно, при соотношении 50 : 50, обладают весьма высокой $\sigma_{сж}$ и сильными абразивными свойствами. СЧ рекомендуются для пескоструйной обработки поверхностей металлов, превосходя по износоустойчивости муллитовые СЧ в 8 раз и СЧ из шлаковой шерсти в 9—10 раз, а также для использования в теплообменниках в качестве теплопередающих материалов. С. Глебов

**6К286. Регенерация шлифовального порошка из остеклованных отходов наждачного камня.** Такада Макото. [Фукуяма дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 3198, 6.04.60.—Остеклованный наждачный порошок, полученный в качестве отхода при шлифовке металлов наждаком или при изготовлении шлифовальных кругов из наждака, смешивают с NaOH и нагревают до т-ры выше точки плавления NaOH. Смесь загружают в резервуар с водой и растворяют водорастворимые соли, содержащиеся в смеси. Затем отфильтровывают порошок, добавляют к нему разб. минер. к-ту, напр. $H_2SO_4$, растворяют содержащиеся в порошке примеси, растворимые в этой к-те, еще раз фильтруют и отделяют порошок от к-ты. Отфильтрованный порошок промывают водой и просушивают. Пример. Смесь 100 *кг* отработанного наждачного порошка со 100 *кг* NaOH загружают в автоклав, нагревают до 400°, все время хорошо перемешивая смесь. Через 20 мин. NaOH полностью расплавится, смесь извлекают из автоклава, охлаждают до 100° и загружают в резервуар со 100 *л* воды. Через 24 часа, когда полностью растворятся содержащиеся в смеси водорастворимые примеси, ее обезвоживают центрифугированием и в результате получают ~87 *кг* порошка. Порошок загружают в 50 *л* 10%-ной $H_2SO_4$ и хорошо перемешивают. Спустя некоторое время порошок загружают в моечную машину, промывают водой, просушивают и получают ~79 *кг* чистого наждачного порошка. Уд. вес порошка 3,18; содержание SiC 99,38%, свободного C 0%, Fe 0,05%. М. Гусев

**6К287. Способ механического гранулирования керамических флюсов.** Звягинцев В. П., Сыроваткин А. А. Авт. св. СССР 128275, 28.04.60.—Способ механич. гранулирования керамич. флюсов заключается в том, что масса требуемой консистенции, замешанная на жидком стекле, поступает в бункер питателя, где она подпрессовывается и на выходе из питателя гранулируется **металлич. щеткой**. После камеры подвяливания гранулированный флюс попадает в разгрузочный бункер. Регулируя скорость подачи массы, число оборотов и диаметр проволочек щетки, можно достигнуть любой грануляции флюса. Г. Геращенко

---

**См. также:** Получение монокристаллов ферритов по методу Вернейля 6Б301. Высокое давление и синтетич. алмазы 6Б303. Определение $Na_2O$ и $K_2O$ в огнеупорах 6Д70

## *Стекло*

Редакторы *С. И. Горелкина, С. И. Иофе, И. А. Михайлова*

**6К288. Новое в исследовании стекла.** Stevels J. M. Nya resultat trån grundforskning rörande glas. «Glastekn. tidskr.», 1960, **15**, № 5, 123—130, 145 (шведск.; рез. англ., нем., франц.)

**6К289. О природе расплавленных стекол системы окись свинца — кремнезем.** Миненко В. И., Петров С. М., Иванова Н. С. «Стекло и керамика», 1960, № 6, 34—37.—Исследованы расплавы системы PbO—$SiO_2$ в широком диапазоне конц-ий и т-р, в котором стекла являются гомог. Применение метода электродвижущих сил (э. д. с.) позволило одновременно получить сведения для суждения о строении частиц, образующихся в расплаве, и для оценки их термодинамич. свойств. Исследовались концентрационные

цепи типа: Pd | $PbO_{(C_1)}$ + $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ + $PbO_{(C_2)}$ Pt, в которых состав левой части оставался постоянным (29,6 вес.% $SiO_2$), в то время как составы правой части варьировались в широких пределах и изменялись от опыта к опыту на каждые 1—2 вес.% $SiO_2$. Показан типичный характер зависимости э. д. с. от состава расплава. В изученном интервале т-р упорядоченность частиц расплавов наблюдается при составах, соответствующих соединениям: $4PbO \cdot SiO_2$, $2PbO \cdot SiO_2$, $3PbO \cdot 2SiO_2$, $PbO \cdot SiO_2$, $2PbO \cdot 3SiO_2$ и $PbO \cdot 2SiO_2$. Прочность образующихся в расплаве сложных ионов различна и меняется в зависимости от т-ры. Полученные данные позволяют объяснить характер зависимости свойств стекол системы PbO—$SiO_2$ от состава и заключить, что определенный ближний порядок, существующий в расплаве и соответствующие ему ионные группировки сохраняются и в затвердевшем стекле.

И. Михайлова

6К290. **Изучение легкоплавкого стекла. IV. Измерение температур спаивания, расплавления и адгезии.** Kataoka Nagamasa, Kawamoto Takamichi. «Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst.», 1959, **10**, № 4, 257—263 (японск.; рез. англ.).—Предложен оптич. метод определения т-р адгезии, расплавления и спаивания легкоплавкого стекла (С), применяемого для склеивания многофокусных линз, состоящий в том, что слой порошкообразного С, имеющего более низкую т-ру расплавления, чем основное С, наносят на стеклянную пластину, которую помещают в печь, снабженную спец. оптич. устройством, и нагревают с определенной скоростью. По изменению отражения света определяют т-ры адгезии, расплавления и спаивания С. Указанный способ дает возможность без больших затрат на шлифовку и полировку определить, пригодно ли С для спаивания оптич. линз.

Из резюме авторов

6К291. **Кинетика перемещения воды в силикатных стеклах при температурах окружающей среды.** Haller Wolfgang. Kinetics of the transport of water through silicate glasses at ambient temperatures. «Phys. and Chem. Glasses», 1960, **1**, № 2, 46—51 (англ.; рез. нем., франц.).—Изучена способность вспученных стекол криолитового состава (в виде порошков с величиной зерна 0,075—0,15 *мм*) поглощать воду во влажной (90%) воздушной среде при 25°. Сконструирована спец. установка, позволяющая соблюдать заданные условия в течение длительного времени; проведены опыты продолжительностью до 300 дней. Установлено, что поглощение воды по весу происходит по параболич. закону и сопровождается увеличением объема стекол. Скорость поглощения воды имеет величину порядка $10^{-8}$ *г см*$^{-2}$ *день*$^{-1/2}$; отмечено, что в определенных пределах скорость сорбции воды зависит от характера предшествующей гидратации, так как диффузия воды в стекло приводит к необратимым изменениям его структуры.

А. Полинковская

6К292. **Взаимодействие стеклообразных алюмосиликатов лития с водой.** Шмидт Ю. А. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 3, 536—540.—Установлено, что при взаимодействии с водой стеклообразных алюмосиликатов Li в р-р переходят меньшие кол-ва компонентов стекла, чем в случае стеклообразных алюмосиликатов Na. Добавление к бисиликатам Li и Na окиси Al уменьшает абс. кол-ва переходящих в р-р при взаимодействии с водой компонентов; степень разрушения каркаса стекла имеет миним. значения для добавок 0,15—0,3 молей $Al_2O_3$, а с дальнейшим увеличением ее содержания возрастает. Добавление $SiO_2$ к бисиликатам Li и Na вызывает уменьшение как переходящих в р-р кол-в компонентов, так и степени разрушения каркаса стекла См. также РЖХим, 1960, № 2, 5855.

Резюме автора

6К293. **Влияние отдельных составляющих и некоторых добавок на процесс образования рубиновой окраски стекла.** Ковтуненко Г. А. «Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-т», 1960, вып. 82, 112—115.—Проведено исследование влияния различных составляющих на процесс образования золотого рубина. Показано влияние ионов Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Ti, Zr, Si, Al, Sb, Bi на процесс рубинообразования, исходя из предположений М. А. Безбородова (РЖХим, 1957, № 5, 16282) о связи колл. окрашивания с микропористой структурой стекла. Даны характеристики вводимых ионов. Понимая термич. расширение стекол, как единственную функцию стабильности сетки, можно по влиянию различных ионов на это свойство судить о роли отдельных компонентов на процесс рубинообразования. Практически подтверждено следующее влияние содержащихся в стекле ионов на термич. расширение: чем больше порядковое число, тем сильнее расширение; с увеличением валентности до 4 расширение уменьшается, а затем вновь возрастает; с увеличением координационного числа увеличивается расширение стекла; с увеличением радиуса иона расширение увеличивается; с увеличением напряжения поля расширение уменьшается. Изучено и показано влияние добавок (соли галоидов, $Fe_2O_3$ и $BiNO_3(CH)_2$) на процесс рубинообразования. Роль добавок заключается в ускорении формирования зародышей кристаллов (центров кристаллизации), отдельные же составляющие, воздействуя на решетку стекла, создают благоприятные условия для роста этих кристаллов.

И. Михайлова

6К294. **Опаловое стекло, содержащее фтор.** Часть II. Paoletti G. Vetri opali al fluoro. Parte II. «Vetro e silic.», 1960, **4**, № 21, 5—13 (итал.; рез. нем., франц., англ.).—Рассмотрены: основные физ. характеристика опаловых стекол, влияние сырьевых материалов, содержащих фтор, на заглушенность стекол, механизм улетучивания фторидов при плавке. Сообщены некоторые соображения о технологии произ-ва опаловых стекол. Часть I см. РЖХим, 1961, 2К298.

И. Михайлова

6К295. **Влияние частичного замещения $Na_2O$ на $Li_2O$ в опаловых и молочных стеклах.** Rauch H. W., Commons C. H., Jr, Silverman A. Effect of partial replacements of soda by lithia in opal and alabaster glass. «Glass Ind.», 1960, **41**, № 5, 261—263, 292 (англ.).—Изучено влияние на термич. расширение, отражательную способность, коэф. светорассеяния и степень заглушенности опаловых и молочных стекол, в которых 0,25—0,50% $Na_2O$ (по весу) замещалось на $Li_2O$. Все стекла хорошо проварились при 1215—1260°. Стекла, содержащие $Li_2O$, обладают более низким коэф. расширения, лучшей термич. стойкостью и более высокой светопрозрачностью, чем чисто натриевые стекла.

А. Полинковская

6К296. **Бесщелочное стекло на основе силикатного минерального сырья.** Laslo R. Bezalkalna stakla na bazi alumosilikatnih mineralnih sirovina. «Kemija u industriji», 1960, **9**, № 3, SPK-5—SPK-6 (сербо-хорв.; рез. нем., англ.)

6К297. **Физико-химические свойства стекол состава $B_2O_3$—$Li_2O$—BeO—MgO в зависимости от состава и структуры.** Мазелев Л. Я. «Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-т», 1960, вып. 82, 38—53.—Для системы $B_2O_3$—$Li_2O$—BeO—MgO определены участки стеклообразования и кристаллизации, термохим. р-ции в процессах стеклообразования, физ. и физ.-хим. свойства, а также условиях кристаллизации стекол, минералогия и кристаллооптика продуктов кристаллизации. Выводы, сделанные для тройных боратных систем (РЖХим, 1959, № 11, 39437) в области структуры боратных стекол, закономерностей изменения их свойств и характеристик их стеклообразного состояния, соответствуют для данной системы. Структуру боратных стекол в основном определяют род и колич. отношение составляющих стекло окислов ($mLi_2O$ +

$+ n$MeO) : $B_2O_3$, состав образовавшихся боратов и степень связанности $B_2O_3$ в бораты; общее содержание $O_2$ по отношению к В и к сумме катионов, физ., физ.-хим. и механич. свойства стекол, характер их изменения до т-ры стеклования; координационное состояние В в стекле и изменение отношения $BO_3 : BO_4$; однородность и гетерогенность структуры.

Из резюме автора

**6К298. Применение дифференциального термического и термовесового анализа к изучению реакций между стеклообразующими материалами. Часть 2. Система карбонат натрия — кремнезем с незначительными добавками других компонентов.** Thomasson C. V., Wilburn F. W. The application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to the study of reactions between glass-making materials. Part 2. The sodium carbonate-silica system with minor batch additions. «Phys. and Chem. Glasses», 1960, **1**, № 2, 52—69 (англ.; рез. нем., франц.).—Изучены при т-рах до 1000° процессы, протекающие в трехкомпонентной шихте, состоящей (в мол.%) из $SiO_2$ 85, $Na_2CO_3$ 15 с добавками небольших кол-в NaF, $Na_2SiF_6$, NaCl, $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$. Наряду с термограммами приведены кривые, показывающие скорость потери в весе каждого состава. Исследованные шихты разделяются на 3 группы, характеризующиеся: образованием расплавов, содержащих $Na_2CO_3$ при т-ре ниже т-ры плавления чистого компонента; образованием между основным компонентом и добавкой промежуточного соединения ($NH_4SO_4$, $Na_2SiF_6$); появлением жидкой фазы добавки при т-ре более низкой, чем для основных компонентов ($NaNO_3$). Установлено, что во всех случаях т-ра начала хим. р-ций в исходной шихте понижается при введении добавок, которые, однако, не оказывают влияния на т-ру стеклообразования (за исключением фторидов, которые понижают последнюю примерно на 20°). Часть 1 см. РЖХим, 1959, № 12, 43122.

А. Полинковская

**6К299. Применение рентгенографического дифракционного анализа для исследования стекла.** Palen Vern W. X-ray diffraction gains increasing popularity. «Ceram. Age», 1960, 76, № 3, 36—39 (англ.)

**6К300. Нормы для установления химической характеристики фармацевтических стекол.** Mecarelli E., Rocchi B., Scaglioni O. Proposta di norme per l'accertamento delle caratteristiche chimiche dei vetri per il confezionamento dei prodotti farmaceutici. «Farmaco. Ed. prat.», 1960, 15, № 3, 135—145 (итал.).—Предложены новые нормы на тарное фармацевтич. стекло (ФС), подразделяющиеся на 3 типа: I боросиликатное, с высокой стойкостью в кислых и щел. средах; II Na-Ca-Mg-стекло со спец. термич. обработкой, обеспечивающей обогащение поверхностного слоя $SiO_2$; III Na-Ca-Mg-стекло без спец. термич. обработки со средн. гидролитич. стойкостью. Для всех стекол предложены нормы гидролиза щел. после автоклавной обработки ФС при 121° в течение 30 мин.— 1 час., в виде порошка с зерном $< 0,3$ *мм* и в виде отдельных сосудов. Описана методика испытаний.

С. Глебов

**6К301. Предварительные измерения для определения влияния состава на теплопроводность стекла.** Ratcliffe E. H. Preliminary measurements to determine the effect of composition on the thermal conductivity of glass. «Phys. and Chem. Glasses», 1960, **1**, № 3, 103—104 (англ.).—Измерена теплопроводность (Т) различных составов стекол (многокомпонентных с высоким содержанием $SiO_2$, PbO, BaO) на дисках диам. 7,6 *см* и толщиной 0,76 *см* в интервале т-р от 150—100° (дана кривая зависимости Т от т-ры). Приведены составы стекол, их плотность, Т при 20° а также процент увеличения Т в интервале т-р 10—30° по отношению к Т при 20°.

В. Ришина

**6К302. Применение радиационного воздействия на стекла для дозиметрии излучений низкой и высокой интенсивности.** Blair G. E. Applications of radiation effects in glasses in low- and highlevel dosimetry. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, **43**, № 8, 426—429 (англ.).—Рассмотрены два типа дозиметров, в которых в качестве чувствительного элемента использованы стекла, активированные серебром. Оба типа дозиметров измеряют суммарную дозу излучений. Один тип основан на зависимости люминесценции от дозы облучения. Для него применяют активированные серебром фосфатные стекла состава (в вес. ч.): метафосфат Al 50, метафосфат Ba или Mg 25, метафосфат K или Li 25 и метафосфат Ag 8. Другой тип основан на зависимости оптич. поглощения от дозы облучения; для него применяют стекла, изготовленные на основе состава (мол.%): $SiO_2$ 62,5, $Na_2O$ 10,7, $B_2O_3$ 20,8, $Al_2O_3$ 6,0.

Т. Ряховская

**6К303. Опыты на моделях по гомогенизации перемешиванием новых оптических стекол.** Izumitani Tetsuro, Terai Ryohei. «Ёгё кёкайси, Yogyo kyokai shi, J. Ceram. Assoc. Japan.», 1960, 68, № 772, 110—118 (японск.; рез. англ.).—Сообщаются результаты опытов по выявлению оптимальных условий перемешивания при плавке в Pt-тиглях новых оптич. стекол в боратной системе, содержащих окислы редкозем. элементов. Опыты охватывали широкий интервал вязкости. Применяли различные виды мешалок и приводных механизмов к ним. В качестве критериев подобия использовали числа Рейнольдса и Фроуде. Установлена зависимость между числом оборотов мешалки ($N$) и временем, необходимым для полного перемешивания стекла ($\theta$): $N^a \cdot \theta = k$, где константы $a$ и $k$ возрастают по мере увеличения вязкости. Для расплавленных стекол с вязкостью $10^\circ \sim 10^2$ *пуаз* мешалка коленчатого типа оказалась более эффективной, чем обычные пропеллерные и шнековые мешалки.

Е. Глиндзич

**6К304. Плавка стекла в стеклоплавильных ванных печах.** Schaefer Zdeněk. Tavení jakostních užitkových skel v pánvových pecích. «Sklář a keramik», 1960, **10**, № 10, 270—273 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

**6К305. Минералогическое изучение камней в стекле.** Fukui Tadaoki. Mineralogical study on the stone in glass. «Mineral. J.», 1959, **2**, № 6, 355—374 (англ.).—Рассмотрены морфологич., оптич. и рентгеноскопич. свойства минер. включений, образующихся в стекле в процессе его изготовления. Показано, что состав этих включений зависит от состава расплавленной стекольной массы или огнеупорных кирпичей печи; известное влияние оказывают примеси, случайно попавшие в расплав. Впервые здесь обнаружены эгирин, цельзиан, герцинит и шпинель. Библ. 18 назв.

Р. Хмельницкий

**6К306. Кристаллы, образованные в результате расстекловывания в стеклоплавильной ванной печи для плавки натриево-кальциево-магниевого стекла.** Kishi Toru, «Тосиба рэбю, Toshiba Rev.», 1960, **15**, **№ 1**, 61—65 (японск.; рез. англ.).—Результаты микроскопич. исследования кристаллич. материалов, образованных в результате расстекловывания электроколбочного стекла, содержащего $SiO_2$, $Na_2O$, MgO, $Al_2O_3$ (образцы были взяты во время остановки печи на ремонт). В кристаллич. фазе установлено наличие девитрита, β-волластонита, диопсида, альбита и плагиоклаза.

Из резюме автора

**6К307. Вопросы теплотехники в стеклоплавильных ванных печах.** Kristiansen A. Värmetekniska frågor beträffande unit meltern. «Glastekn. tidskr.», 1960, **15**, № 5, 133—139 (шведск.; рез. англ., нем., франц.)

**6К308. Польское сырье для производства лодочек, поплавков и перешейков стеклоплавильных ванных печей.** Rakowska Helena. Surowce krajowe do produkcji dysz, pływaków i bułów szklarskich. «Szkło i ceram.», 1960, **11**, № 3, 65—73 (польск.).—Исследованы хим. и минералогич. составы, а также хим. и физ.

свойства некоторых импортных и 6 типов польских глин с целью подбора отечественных составов для произ-ва упомянутых огнеупорных деталей.

Л. Седов

6К309. **Конвейерная установка для производства безосколочного стекла.** Clease A. G. Douglas. A conveyor for glass. A teleflex installation for Triplex. «Mech. Handl.», 1960, 47, № 2, 66—68, 60, 61 (англ.; рез. франц., нем., исп.).—Описана подвесная установка для непрерывного произ-ва гнутого безосколочного стекла, на которой осуществляются все процессы, начиная от формования листов в печи до сборки их в пакеты

И. Аснович

6К310. **Контроль и упаковка полых стеклянных изделий — часть непрерывного технологического процесса.** Schubert H. Kontrollieren und Verpacken von Behälterglas — Teile eines kontinuierlichen Arbeitshablaufes. «Silikattechnik», 1960, 11, № 3, 140 (нем.)

6К311. **Влияние загрязнений парами масла на адгезию пленки сульфида цинка к стеклу и кварцу.** Holland L., Bateman S. K. Effects of oil vapour contamination on the adhesion of zinc sulphide films to glass and silica. «Brit. J. Appl. Phys.», 1960, 11, № 8, 382—385 (англ.).—Явление ухудшения адгезии ZnS к поверхности стекла, загрязненной парами масел, выделяющихся из жидкости диффузных вакуумных насосов, замечено давно. Статья представляет собой изложение детального изучения этого факта. Эксперименты производились в вакуумной испарительной камере, снабженной испарителями масел и ZnS. Использовано три вида масел, в том числе 2 силиконовых (составы указаны). Изучено влияние различной подготовки поверхности стекла и кварца: очистка, испарение моноокиси Si, предварительный подогрев и др. Качество наносимой пленки проверялось по ее устойчивости на воздухе и в водн. ванне, что определяется временем сохранения пленки без шелушения. Показано, что прочность пленки ZnS зависит от природы оставшихся масляных молекул, т-ры стекла и степени покрытия стекла адсорбированными молекулами, в том числе водой. Наличие молекул силиконов на поверхности стекла резко ухудшает адгезию ZnS к стеклу.

З. Михайлова

6К312. **Изготовление телевизионных трубок.** Knapp Oscar. Über die Herstellung von Fernsehkolben. «Silikattechnik», 1960, 11, № 9, 404—407 (нем.).—Основные вопросы технологии произ-ва телевизионных трубок. Библ. 11 назв.

В. Мейтина

6К313. **Исследование потоков стекломассы в электропечах для производства стекловолокна.** Черняк М. Г., Блох К. И., Алиев А. И., Капусткин Д. М. «Стекло и керамика», 1960, № 8, 4—7.—Исследованы потоки стекломассы в малых электропечах для произ-ва стекловолокна с помощью стеклянных шариков интенсивно окрашенных CoO и радиоактивных изотопов (окись U и $Ca^{45}$). На основании полученных данных составлена предположительная схема движения потоков стекломассы, которая приведена.

И. Михайлова

6К314. **Стеклянная шерсть и стеклянное волокно.** Radaković Voja. O staklenoj vuni i staklenom vlaknu. «Kemija u industriji», 1960, 9, № 6, SPK-28—SPK-33 (сербо-хорв.; рез. англ., нем.).—Краткие сведения о способах произ-ва, сырьевых материалах и применении.

И. Михайлова

6К315. **О расширении производства и применения стеклянного волокна в строительстве.** Барбарина Т. М., Шелудяков Н. А. «Тр. Совещания по расшир. произ-ва и ассортимента теплоизоляц. и акуст. материалов и их применению в стр-ве и других отраслях нар. х-ва», Рига, 1958, 317—323

6К316. **О производстве и применении стеклянного волокна.** Rogers H. M. Glass fibers how they are made where they are used. «Mod. Text. Mag.», 1960, 41, № 10, 42, 44 (англ.).—Популярная статья.

И. М

6К317. **Факторы, влияющие на изготовление стеклянной бумаги.** Huckaba Charles E., Geddes J. C., Jr. Factors affecting preparation of glass paper. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 7, 569—574 (англ.).—Приведены зависимости предела прочности на разрыв от величины зазора между измельчающими валками, от времени измельчения стеклянных волокон, от длины волокна, от pH р-ра, от продолжительности обработки р-ром, от т-ры высушивания листов бумаги, от величины давления при прессовании, а также от способов измельчения и последующего разделения волокон. Высказана гипотеза действия р-ра HCl на стеклянные волокна. Под действием к-ты происходит образование студенистого геля $SiO_2$, который связывает волокна между собой. Кроме того, к-та вызывает набухание волокон и способствует их равномерному распределению, но прочность отдельных волокон заметно снижается. Предположено, что при непродолжительном воздействии к-ты преобладает эффект набухания волокон в связывании их гелем $SiO_2$, а при воздействии в течение 4 мин. и более уже сказывается эффект ослабления стеклянных волокон. Замечено, что присутствие пылевидной фракции способствует увеличению прочности на разрыв, что, очевидно, вызвано образованием геля $SiO_2$.

М. Артамонова

6К318. **Сочетание продуктов расщепления со стеклом для удаления радиоактивных отходов.** Bancroft A. R. The incorporation of fission products into glass for disposal. «Canad. J. Chem. Engng», 1960, 38, № 1, 19—24 (англ.).—В процессе исследования получено стекло, содержащее до 50 *кюри* продуктов расщепления (ПР) на 1 *кг*. Это радиоактивное стекло исследовалось в лабор. и в полевых условиях. Исходными материалами для получения стекла являются нефелиновый сиенит и 30% (по весу) CaO. Азотнокислый р-р ПР добавляется к таблетированной смеси твердых в-в. Из смеси испаряется $HNO_3$ при 110°. В области т-р 130—600° происходит разложение нитратов, затем смесь сплавляется в виде стекла при максим. т-ре 1350°. Ru и Cs улетучиваются при нагревании, образуя большую часть загрязнений. При воздействии воды на стекло, зарытое в землю, оно выделяет ПР с чрезвычайно малой скоростью. Библ. 8 назв.

С. Иофе

6К319. **Изучение взаимодействия глазури с черепком методом меченых атомов.** Заварзина Е. И. «Стекло и керамика», 1960, № 10, 26—30.—Для изучения глубины проникновения отдельных компонентов глазури (Г) в черепок были использованы радиоактивные изотопы $Ca^{45}$, $Fe^{59}$ и $Ba^{140}$, которые вводили в состав Г (в фритту). Глубину проникновения катионов из Г в черепок определяли, сошлифовывая слой глазурованной поверхности образца и замеряя активность вновь образованной поверхности с помощью счетчика Гейгера — Мюллера. Установлено, что ионы Ca, Ba, Fe, входящие в состав глазури, весьма подвижны и мигрируют внутрь черепка и что повышение т-ры обжига способствует более глубокому проникновению Ca, Ba и Fe. Глубина проникновения Ca в черепок при т-ре обжига 1160° с выдержкой 30 мин составила 0,35 *мм*. Проникновение Г в черепок носит диффузионный характер, причем коэф. диффузии возрастает с повышением т-ры обжига. Подвижность катионов Ca и Ba при сравнительно низких т-рах (1000, 1080°) невелика, при повышении т-ры обжига до 1160° подвижность катионов резко увеличивается. Подвижность катионов Fe при более низкой т-ре несколько больше, чем катионов Ba и Ca. При повышении т-ры до 1080, 1160° подвижность катионов Fe возрастает в меньшей степени, чем Ca и Ba. Изучено влияние различных окислов на диффузионные свойства катионов Ca.

В. Аутю

6К320. **Определение способности сцепления эмали с металлической основой.** Franke Ernst A. Zur Er-

mittlung des Haftvermögens von Email aus seiner metallischen Grundschicht. «Sprechsaal Keramik, Glas, Email», 1960, 93, № 15, 407—410 (нем.).—Предлагается способ для колич. определения силы сцепления эмали с металлом. На образец металла с одной стороны наносится слой испытуемой эмали. Затем эмаль с части образца удаляют, оставляя в центре участок определенного размера (круг или прямоугольник), покрытый эмалью. Со стороны, обратной покрытию, высверливают в металле отверстие, по размерам несколько меньшее, чем оставленный участок эмалированной поверхности. Образец помещают на опору эмалью вниз. Опора имеет отверстие, меньшее чем эмалированный участок, так что образец опирается на нее только частями, свободными от эмали. В отверстие вводят штамп и увеличивают нагрузки до тех пор, пока не произойдет отрыв эмали от металла. Расчет прочности сцепления ведут на единицу площади. Во избежание изломов и трещин в самом эмалевом слое под него подкладывают металлич. пластину, которая, прижимаясь к нему пружинами, не мешает движению штампа. М. Серебрякова

**6К321. Наблюдение за обжигом эмали.** Grigg P. E. The plant superintendent looks at porcelain enamel firing. «Ceram. Ind.», 1960, 75, № 3, 90—93, 125 (англ.).—Приводятся общие соображения об обжиге эмали, как решающей операции процесса эмалирования. Перечисляются различные виды печей, инструмента. Особое внимание следует обращать на тщательный контроль т-ры, своевременный ремонт механизмов и инструмента, исправность горелок, подготовку персонала. В качестве одной из последних конструкций приводится печь фирмы Lindberg и перечень приборов к ней, позволяющих тщательно регулировать т-ру зон обжига, подогрева и охлаждения при миним. перепаде по высоте. Печь обогревается радиационными трубами. Общая длина печи 46 *м*, зона обжига 25 *м*. Имеется зона водяного охлаждения наружной части печи. Имеется электронное оборудование для остановки конвейера в случае падения изделий в печь. М. Серебрякова

---

**6К322. Зависимость показателей процесса шлифовки кристаллов от их физико-механических свойств.** Григорьева Л. Ф. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1960

**6К323. Изучение свойств фаянсовых глазурей в зависимости от количественного содержания в них борного ангидрида и заменяющих его соединений.** Сивчикова М. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. политехн. ин-т, Киев, 1960

---

**6К324. Опаловое стекло.** Stookey Stanley D. Opal glass. [Corning Glass Works]. Пат. США 2921860, 19.01.60.—Способ изготовления фтористых опаловых стекол, в которых светорассеивающая кристаллич. фаза состоит из щел. фторидов главным образом NaF. Получены составы стекол (в %): $SiO_2$ 55—75, $Al_2O_3$ 2—12, $Li_2O$ 0,5—3,0, $Na_2O$ 6—19,5 (общее содержание окислов щел. металлов — 12—20%), F 5—9. Отмечено, что стекла, содержащие один или более из составных частей в кол-вах, отличающихся от приведенных, не могут быть использованы по разным причинам. Напр., при излишке $SiO_2$ или $Al_2O_3$ и недостатке полного содержания окислов щел. металлов получается очень твердое или вязкое стекло, которое трудно в обработке. С другой стороны, при недостатке $SiO_2$ или $Al_2O_3$ и избыточном содержании щел. металлов получается мягкое стекло с плохой хим. устойчивостью. Благоприятное влияние на скорость образования опаловой фазы оказывает введение небольших кол-в $Li_2O$ (1—3%), $Na_2O$ (6%); $K_2O$ (до 13,5%) не участвует в развитии опаловой фазы, но улучшает хим. устойчивость стекол, в частности в соединении с др. окислами щел. металлов. Существенное влияние на развитие опаловой фазы оказывает присутствие F. При получении опаловых стекол также используются BeO, MgO, CaO, ZnO, SrO, CdO, BaO в кол-ве $\leqslant$ 6%, взятые отдельно или вместе. Приведены составы стекол, которые могут быть использованы для получения светорассеивающих изделий, при выработке последних на автоматах. Л. Егорова

**6К325. Методы плавки и осветления стекла и конструкции электрических печей.** Gell Philip Anthony Mausell. Method of and furnace for melting and refining glass. [Elemelt Ltd]. Пат. США 2899476, 11.08.59.—Предложена конструкция электрич. печи для плавки и осветления стекла, состоящая из двух печных камер, соединенных между собой заглубленным протоком. Первая камера служит для варки и частичного осветления стекла. Дано изображение протока и добавочной камеры с расположением электродов в обеих камерах. Показано движение конвекционных потоков стекломассы в камерах. Рассмотрены схемы размещения электродов в добавочной камере. В. Кречмар

**6К326. Процесс получения многослойных стекол или стекол с покрытиями из плавких материалов.—.** Procédé de fabrication de verres en plusieurs couches ou de verres recouverts d'autres produits fusibles, et produits en resultant. [E. Brichard]. Бельг. пат. 550858, 18.12.59.—Предложен способ произ-ва листового стекла, состоящего из двух или более слоев, покрытых одним или несколькими слоями плавких материалов, напр., эмалей или металлов, наносимых путем пульверизации в струе пламени. Для этого устанавливают с одной или обеих сторон вытягиваемого листа, вблизи лодочки, соответствующие форсунки, подающие расплавленный материал. Подача материала может осуществляться также и непосредственно в стекломассу, вблизи от места образования «луковицы» вытягиваемой ленты. С. Иофе

**6К327. Усовершенствование электропечей для плавки стекла.—.** Perfectionnements aux fours électriques pour la fusion du verre. [C. G. Hann]. Бельг. пат. 550780, 18.12.59.—Способ регулирования теплоотдачи электрода (Э) на охлаждаемую его часть, в зависимости от плотности тока на нем, характеризуется тем, что в данном месте создается слой, обладающий термич. сопротивлением и меньшей теплопроводностью, чем материал самого Э. Благодаря этому в зоне, прилегающей к Э, создаются особые условия для его охлаждения. С. Иофе

**6К328. Усовершенствование процессов и печей для плавки и осветления стекла.—** Perfectionnements apportés aux procédés et aux fours pour la fusion et le raffinage du verre. [P. A. M. Gell]. Бельг. пат. 552631, 31.12.59.—Процесс плавки и осветления стекла, осуществляемый путем прохождения электрич. тока через расплавленную стекломассу, характеризуется тем, что исходные стеклообразующие материалы, в виде твердого порошкообразного в-ва, распределяются по поверхности расплава, образуя над ним теплоизолирующую корку, покрывающую всю поверхность. Лишь по краям этой поверхности сохраняется сравнительно узкая полоса расплавленного или частично расплавленного стекла, покрытого тонким слоем шихты, благодаря чему теплоизолирующая корка, покрывающая всю стекломассу, не соприкасается со стенками бассейна и не препятствует ее течению в печи, а также подъему или опусканию расплава при изменении уровня стекломассы. С. Иофе

**6К329. Процесс и устройство для рекуперации тепла дымовых газов промышленных печей.—** Procédé et dispositif de récupération de la chaleur des fumées des fours industriels. [J. Ledent]. Бельг. пат. 550153, 4.12.59.—Предложен процесс повышенной рекуперации тепла дымовых газов промышленных, в частности

стеклоплавильных, печей посредством огнеупорных насадок с вертикальной циркуляцией, расположенных в различных камерах, характеризующийся в основном следующими особенностями: дымовые газы, выходящие из камеры горения печи, направляются в коллектор и затем проходят через две насадочные камеры, соединяющиеся между собой последовательно или параллельно. В случае ремонта одних насадочных камер весь газовый поток направляется в другие камеры, благодаря чему обеспечивается возможность сохранить постоянным режим работы печи. С. Иофе

6К330. **Метод выращивания единичных кристаллов кварца.** Jaffe Hans, Turobinski Thaddeus J. Method of growing quartz single crystals. [Clevite Corp.]. Пат. США 2923605, 2.02.60.—Для получения единичных кристаллов кварца, из которых изготовляются кварцевые пластинки, применяющиеся в частотных осцилляторах, электрич. фильтрах и т. п. рекомендуется в водн. р-р карбонатов щел. металлов, напр. $NaHCO_3$ или $Na_2CO_3$, который находится в контакте с в-вом, являющимся источником чистого кварца, вводить кварцевую затравку. При определенной т-ре и давлении происходит пересыщение р-ра, примыкающего к затравке, и выделение на ней чистого кварца. В качестве затравки применяется кварцевая пластинка, вырезанная из монокристалла под определенными углами к кристаллографич. осям: параллельна оси $Y$ и перпендикулярна осям $X$ и $Z$. М. Артамонова

6К331. **Метод выращивания единичных кристаллов кварца.** Hale Danforth R., Jost Jacob M. Method of growing quartz single crystals and seed body therefor. [Clevite Corp.]. Пат. США 2923606, 2.02.60.—Для уменьшения отходов при вырезании пластин из выращенного кристалла $SiO_2$ авторы рекомендуют вводить в качестве затравки пластинку $SiO_2$, вырезанную из монокристалла под углом Ф к кристаллографич. оси $Z$ (угол Ф находится в интервале углов $\pm 70-\pm 7°$). Пластинка вытянута параллельно оси $X$ и ее боковые плоскости перпендикулярны оси $X$. С помощью спец. держателей, которые ограничивают рост кристалла в определенном направлении, затравка вносится в водн. р-р карбоната щел. металла, напр. карбоната Na, который находится в контакте с в-вом, являющимся источником чистого $SiO_2$. Повышенная т-ра и давление в автоклаве вызывают пересыщение р-ра, примыкающего к затравке и выделение на ней чистого $SiO_2$. М. Артамонова

6К332. **Устройство для выработки штапельного волокна из вертикальных струй расплава.** [Н.-и. ин-т стекл. волокна Госплана РСФСР]. Авт. св. СССР 117822, 20.02.59.—Устройство отличается тем, что с целью удобства ухода за дутьевой головкой (ДГ) и точного центрирования отверстий фильер относительно нее, фидер снабжен двумя металлич. несущими фильеры донными плитами, подвижно монтированными в пазах фидера. Обе части ДГ образуют диффузор обращенными встречно стенками; одна часть ДГ выполнена откидной. В камере волокнообразования одна из стенок выполнена в виде автоматически открываемой дверцы. Для предохранения фильер от засорения применена защитная решетка. Для охлаждения фильер применяются водяные трубы, покрытые электроизоляционными материалами. С. Иофе

6К333. **Состав, предназначенный для удаления эмали и различных красок со стекла или других материалов.**—Procédé et composition pour enlever les émaux, vernis ou peintures de toutes sortes sur les objets en verre ou matière similaire. [Paul Nicolas]. Франц. пат. 1217651, 5.05.60; 1196161, 23.11.59.—Состав для снятия различных надписей с флаконов из стекла, фаянса, фарфора и др. материалов приготовляют из смеси HF (к-та), $K_2Cr_2O_7$, $Pb(CH_3COO)_2$ с добавлением воды; р-р помещают в сосуд из свинца, дерева или пластмассы и выдерживают на водяной бане в течение 1 часа или более. Примерный состав смеси (в *г*) на 10 *л* воды: HF (к-та) 260, $K_2Cr_2O_7$ 0,86, $Pb(CH_3COO)_2$ 0,006. И. Михайлова

6К334. **Фритта для эмалирования.**— Emaljfritta. [J. Puustusmaa]. Швед. пат. 171788, 21.06.60.—Предлагается состав фритты (в %): $SiO_2$ 35—50, $TiO_2$-содержащей основной эмали 50—65, которая в свою очередь состоит из: $Na_2O$, $K_2O$ 24—30, $B_2O_3$ 30—42, $TiO_2$ 30—42. Компоненты шихты тщательно смешивают и обжигают во вращающейся печи при 1250—1300°. Шликер для эмалирования готовят из (в вес. ч.): фритты 100, глины 4, бентонита 0,25, $Na_2NO_3$ 0,5, воды 38. Покрытие обжигают при 800°. В. Аутко

6К335. **Усовершенствование производства стекловидных эмалей.** Cianchi Alfredo Luigi. Improvements relating to the manufacture of vitreous enamels. Англ. пат. 839751, 29.06.60.—Эмали, применяемые в качестве электроизоляционных слоев в конденсаторах и сопротивлениях, должны обладать высокой однородностью, недостижимой при обычных способах варки в тигельных или вращающихся печах. Предлагается вертикальная шахтная печь конич. или цилиндрич. формы. Шихта предварительно тщательно измельчается и перемешивается. В некоторых случаях рекомендуется предварительное прогревание шихты до удаления кристаллизационной воды из шихтных материалов. Засыпка шихты производится через загрузочную воронку, находящуюся в верхней части печи и закрытую заслонкой, совершающей возвратно-поступательные движения. Шихта непрерывно понемногу сыплется через обогреваемую снаружи до 900—1500° верхнюю часть шахты, не соприкасаясь с ее стенками, при этом происходит полное или частичное остекловывание. Для окончательного провара стекла предусмотрен дополнительный обогрев нижней части печи, которая может быть выполнена в виде тигля. Из нижней части эмаль сливается в приемник и гранулируется. М. Серебрякова

6К336. **Получение эмали для покрытия алюминия и его сплавов.** Ямада Тосио. [Моримура сёдзи кабусики кайся]. Японск. пат. 3975, 25.05.59.—Поверхность Al или его сплавов обрабатывают в водн. р-ре $NaBO_3$ или $Na_2B_4O_7$, в результате на поверхности Al или его сплавов образуется окисная пленка. На полученную пленку наносят расплав эмали. Пример. Al-пластинку на 1—2 мин. погружают в 5%-ный водн. р-р NaOH с т-рой 50°, после этого Al-пластинку анодируют в течение 5—10 мин. в 3—5%-ном водн. р-ре $NaBO_3$ или $Na_2B_4O_7$, пропуская ток при напряжении 30—120 *в*. Поверхность пластинки покрывают пастой состава (в вес. ч.): $B_2O_3$ 30—40, $SiO_2$ 15—25, CaO 15—20, $K_2O$ 10—20, $Na_2O$ 10—20, $Li_2O$ 10—15, BaO 5—10 и PbO 1—6, загружают в электропечь и в течение 4 мин. прокаливают при 540°. М. Гусев

6К337. **Фарфоровидные эмали для легких металлов.** Judd Donald M. Porcelain enamels for ligth metals. [Ferro Corp.]. Пат. США 2925351, 16.02.60.—Рекомендуется несколько составов бессвинцовых эмалей, характеризующихся высоким содержанием окислов щел. металлов, для покрытия алюминия и его сплавов. Т-ра плавления эмалей 900—1050°. В качестве исходных материалов используются окислы, карбонаты, нитраты и силикаты. Составы эмалей (в вес.%): 1) $R_2O$ 21—35; $R_2O_3$ 2—5; $R_2O_5$ 11—21; $RO_2$ 44—50, где $R_2O$ является окислами Na, K или Li; $R_2O_3$ является $B_2O_3$; $R_2O_5$ представляет собой окислы P или Sb и $RO_2$ окислы Si или Ti; 2) $B_2O_3$ 2,0—5,0; $Na_2O$ 9,5—16,0; $K_2O$ 10,0—18,0; $Li_2O$ 2,0—6,0; $TiO_2$ 20,0—27,0; $P_2O_5$ 1,0—3,0; $Sb_2O_5$ 10,0—18,0; $SiO_2$ 17,0—29,0. В этих составах отношение весовых процентов $SiO_2 : TiO_2 = 0,8-1,3$; $Sb_2O_5 : B_2O_3 = 1,2-8,5$; кол-во $Li_2O$, $Na_2O$ и $K_2O$ должно составлять соответственно 9—18, 30—50 и 32—56% от общего кол-ва щелочей. Для получения цветных эмалей в фритту добавляются красители. Г. Геращенко

6К338. **Печь для изготовления фриттованных эмалей и керамических масс.** Schultheis Peter, Schultheis August. Ofen zum Herstellen von Sintermassen für Emails und Keramik. [Schultheis & Söhne Chemisch-Keramische Fabrik]. Пат. ГДР 19064, 10.06.60.—Обычно фриттованные или спеченные эмали изготовляют, нагревая шихту на металлич. противнях в муфельных печах. При этом масса получается неоднородной, загрязняется окалиной, процесс длителен и трудоемок. Предложена шахтная печь, верхняя часть которой расширяется книзу. Шихта засыпается сверху и попадает в обогреваемое печное пространство постепенно при поднимании заслонки. Нагреваемые снизу частицы спекаются и падают вниз в приемник, не касаясь стенок печи. Горелки могут размещаться как с одной стороны, так и по окружности. Размеры печи зависят от потребности и могут быть весьма различными (вплоть до нескольких *т* эмали). Процесс ведется непрерывно. М. Серебрякова

---

**См. также:** Стеклопластики 6П57—6П59, 6П79, 6П80. Успехи в области склеивания стекол 6П90. Изготовление труб 6П176. Очистка безосколочного стекла 6П183

## *Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы*

Редакторы *А. С. Пантелеев, М. Л. Степанова*

6К339. **Исследования, проводимые лабораторией испытания материалов Высшей технической школы Норвегии.** Rudjord Asle. Betongforskning ved N. T. H.'s materialprøvningsanstalt. «Beton. idag», 1960, 25, № 2, 28—29 (норв.; рез. англ.)

6К340. **Реакции в системе CaO — $SiO_2$ — $H_2O$, богатой окисью кальция, в гидротермальных условиях.** Midgley H. G., Chopra S. K. Hydrothermal reactions in the limerich part of the system CaO — $SiO_2$ — $H_2O$. «Mag. Concrete Res.», 1960, 12, № 34, 19—26 (англ.).—Изучены р-ции в гидротермальных условиях при 150—180° в системе CaO — $SiO_2$ — $H_2O$ в зависимости от исходных материалов. Р-ции проводили в стальной бомбе с серебряной обкладкой либо в бомбе из нержавеющей стали емк. 8 *мл*. Исходные в-ва смешивали, добавляли воды до образования пасты, которую затем помещали в бомбу, и добавляли еще воды с таким расчетом, чтобы она покрыла пасту. После окончания р-ции образовавшийся продукт промывали ацетоном, затем эфиром и сушили до постоянного веса над $CaCl_2$. Фазы, присутствующие в продукте р-ции, идентифицировали рентгенографически; с продуктов р-ции были также получены термограммы. При соотношении $CaO/SiO_2 = 1$ продуктом р-ции во всех случаях является тоберморит. При $CaO/SiO_2 = 2$, если исходными материалами служит CaO и аморфный кремнезем, первоначально образуется α-гидрат двухкальциевого силиката, который переходит в β-форму. Если исходными продуктами являются гидросиликат кальция и CaO, то первоначально образуется смесь CSH(A) и α-гидрата двухкальциевого силиката; по-видимому, в дальнейшем CSH(A) переходит в α-гидрат, а α-гидрат в β-гидрат двухкальциевого силиката. Если исходным материалом является β-$2CaO \cdot SiO_2$, то возникает метастабильная фаза — γ-гидрат двухкальциевого силиката; других фаз не найдено. При соотношении $CaO/SiO_2 = 3$, из исходной смеси CaO и $SiO_2$ образуется α-гидрат двухкальциевого силиката, который затем превращается в β-гидрат; из смеси $2CaO \cdot SiO_2$ и CaO возникает α-гидрат. Из смеси гидросиликата кальция I и CaO образуется или чистый CSH(A) или CSH(A) с небольшим кол-вом α-гидрата. Если исходным материалом является $3CaO \cdot SiO_2$, то образуется $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}5H_2O$. Одновременно установлено, что продолжительность процессов в 90 дней не является достаточной для достижения равновесия фаз в описанной системе. В. Кушаковский

6К341. **Организация работ на известняковом карьере.** Torgerson Ralph S. Dream deposit excites wide-awake planning. «Rock Prod.», 1960, 63, № 6, 99—101 (англ.).—Добываемый на карьере высококачественный известняк доставляется самосвалом на дробильную установку, а затем после грохочения подается транспортерами в штабеля. Погрузка дробленого известняка на баржи производится с помощью спец. закрытого траспортера, который приспособлен для работы в условиях переменного уровня моря. Б. Левман

6К342. **Изменение конструкции шахтных печей, переводимых на газообразное топливо.** Шедогубов Д. Ф. «Строит. материалы», 1960, № 10, 26—27

6К343. **Определение прочности и деформативных свойств материала при его запарке в автоклаве.** Линденберг Б., Куннос Г. «LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis. Изв. АН ЛатвССР», 1960, № 6, 37—40 (рез. лат., нем., англ.)

6К344. **Получение гидросиликатов кальция глицератным методом.** Tamás F. D. Die Herstellung von Silikathydraten nach der Glyzeratmethode. «Silikattechnik», 1960, 11, № 8, 378—379 (нем.).—Реакционная смесь, состоящая из чистой аморфной $SiO_2$, полученной гидролизом тетраоксисилана, и х. ч. CaO, растворялась в безводн. х. ч. глицерине. Растворение идет при постоянном перемешивании и т-ре 200±0,5° и заканчивается через 3 часа. Полученный р-р разбавляется водой, в результате чего выпадает гидросиликат Ca, образуя рыхлый осадок. Осадок промывается водой и декантируется до исчезновения следов глицерина, затрудняющего проведение ДТА, центрифугируется и высушивается над $P_2O_5$, затем обрабатывается в атмосфере, насыщ. $H_2O$ при т-ре 120°. Подробно описан анализ осадка и идентифицированы составы гидросиликатов. М. С.

6К345. **Искусственная карбонизация как способ повышения активности доломитового вяжущего.** Михайлов Н. Н., Кузнецов А. М. «Строит. материалы», 1960, № 9, 28—30.—Установлено, что искусств. карбонизация доломитового вяжущего, обожженного при 800—900°, позволяет увеличить его прочность до 250—300 *кг/см²* при кол-ве воды затворения 40—50% от веса вяжущего. Расход углекислого газа для получения вяжущего прочностью до 300 *кг/см²* составляет 0,347 *кг* на 1 *кг* вяжущего, для марки 200 *кг/см²* — 0,247 *кг*. Описана методика исследований. М. Степанова

6К346. **Процессы твердения при изготовлении магнезиальных шлифовальных кругов.** Pontoni Alfred. Abbindevorgänge bei der Herstellung von Magnesit-Schleifscheiben. «Adhäsion», 1960, 4, № 3, 133—135 (нем.).—Исследован процесс растворения каустич. MgO (остаток на сите 4900 *отв/см²* ~25%) в дистил. воде, в 12%-ном р-ре $MgCl_2$ и 15%-ном р-ре $MgSO_4$. Установлено, что растворимость MgO в р-рах значительно выше по сравнению с водой и возрастает во времени, тогда как в воде растворимость падает. Содержание $Mg(OH)_2$ в дистил. воде и в указанных р-рах после 1 часа обработки составило 0,29; 6,44 и 4,97%; после 5 час. 0,06; 10,65 и 7,23%. С повышением конц-ии и плотности р-ра $MgCl_2$ с 14 до 20 и 25° Bé содержание $Mg(OH)_2$ через 5 час. возрастает с 5,10 до 11,22 и 15,91%. Растворимость MgO зависит от природы материала, т-ры его обжига, крупности помола и времени взаимодействия с р-ром $MgCl_2$. Повышение т-ры обжига MgO снижает растворимость вследствие образования периклаза. Установлено, что соотношение MgO : $MgCl_2$ в торговых магнезиальных цементах (Сореля) таково, что на 85 вес. ч. MgO в среднем приходится 3,9 вес. ч. химически связанного MgC' что противоречит утверждениям Сореля (1867). F

гера (1930), Люкенса (1932) и др. о наличии в Mg-цементах определенных хим. соединений: $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 17H_2O$, $2MgO \cdot MgCl_2 \cdot 9H_2O$, $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot xH_2O$.
Н. Згонник.

6К347. **Интенсификация процесса сушки листовых гипсовых строительных материалов.** Кремнев О. А., Боровский В. Р., Пиевский И. М. «Строит. материалы», 1960, № 7, 13—16.—Проведено исследование процесса конвективной сушки сухой гипсовой штукатурки. Изучалось колич. и качеств. влияние отдельных параметров сушильного агента (т-ры, скорости движения, влагосодержания) на процесс сушки. Исследование показало, что интенсификация процесса сушки гипсовой штукатурки за счет значительного повышения скорости теплоносителя нецелесообразна, но применение теплоносителя с повышенным влагосодержанием оказывает благоприятное влияние на качество продукции и сцепление картона с гипсовым сердечником.
В. Савельев

6К348. **Пеноангидрит и пеногипс.** Gürtler Rudolf. Schaumanhydrit und -gips. «Silikattechnik», 1960, 11, № 7, 334—336 (нем.).—При изготовлении перегородочных досок из пеноангидрита ($265 \times 35 \times 6$ *см*) рекомендуется армировать их не деревянными рейками или камышом, а во избежание слоистости, минер. ватой в кол-ве 4% от веса ангидрита (А). Вата должна быть расщеплена на волокна длиной 4—6 *см*. Смешение компонентов производят в мешалке принудительного действия сначала насухо, а затем при добавлении воды и пены; общая длительность смешения равна 5,5—6 мин. В качестве катализатора, вводимого в мешалку или при помоле А, применяют $K_2SO_4$, $Na_2SO_4$ и $FeSO_4$ в кол-ве 1,63% от веса А. Формование досок выполняется в горизонтальном положении. Распалубка после формования производится через 4 часа и снятие с поддона — через 20 час.; затем доски высушивают на воздухе или в сушилках при т-ре $\leqslant 30°$. При изготовлении плит из пеногипса добавка базальтового волокна равна 1% от веса гипса. Распалубку плит, включая снятие с поддона, производят через 40—45 мин. Плиты высушивают при т-ре 40—45°. $R_{сж}$ кубов $10 \times 10 \times 10$ *см* при об. в. 0,87—1,07 *кг/л* составляет 15,8—121 *кг/см²*, а $R_{раст}$ плит при об. в. 0,93—1,07 *кг/л* — 18,23—29,95 *кг/см²*.
Г. Копелянский

6К349. **Вяжущие свойства манганатов металлов второй группы периодической системы Д. И. Менделеева.** Окороков С. Д., Голынко-Вольфсон С. Л., Стародубцев Ю. Я. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 26—34.—Изучены вяжущие свойства систем окислов CaO, ZnO, SrO, CdO и BaO с $Mn_2O_3$. Синтез производился путем многократных обжигов смесей углекислых солей указанных элементов и двуокиси Mn с промежуточным измельчением спеков в тонкий порошок. Шихты для получения спеков составлялись со следующими соотношениями основного окисла к $MnO_3$: 1 : 2; 1 : 1; 5 : 3 и 3 : 1 (по аналогии с $CA_2$, CA, $C_5A_3$ и $C_3A$), а также 2 : 1 (аналогия с $C_2F$). Т-ра обжига выбиралась возможно более близкой к т-ре размягчения соответствующих смесей и устанавливалась экспериментально. Охлаждение после обжига применялось резкое — воздушное. Установлено, что по проявлению вяжущих свойств все изученные системы делятся на 2 группы: А — обладающие вяжущими свойствами: $CaO - Mn_2O_3$, $SrO - Mn_2O_3$ и $BaO - Mn_2O_3$ и Б — не обладающие вяжущими свойствами: $MgO - Mn_2O_3$, $ZnO - Mn_2O_3$ и $CdO - Mn_2O_3$. Интенсивность проявления вяжущих свойств у соединений первой группы повышается в направлении от кальциевых к бариевым соединениям. Исследованиями подтверждено предположение В. Ф. Журавлева о том, что по проявлению вяжущих свойств манганаты металлов II группы периодич. системы элементов являются аналогами соответствующих алюминатов и ферритов, а также о том, что вяжущими свойствами обладают манганаты лишь тех металлов II группы, которые стоят в четных рядах периодич. системы.
М. Степанова

6К350. **Минерализующее действие сернокислых солей при синтезе отдельных минералов портландцементного клинкера.** Окороков С. Д., Голынко-Вольфсон С. Л., Кукушкина Е. С. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 84—92.—В сырьевые смеси, составленные из х. ч. $CaCO_3$, силикагеля, глинозема или окиси железа и рассчитанные на получение $C_3S$, $C_2S$, $C_3A$ и $C_4AF$, добавлялись в кол-ве 0,05 *г-экв* на 100 *г* смеси сернокислые Mg, Ca, Zn, Ba, Al, Fe (2- и 3-валентное). Каждая смесь обжигалась при 900, 1000, 1100, 1200 и 1300° и в полученных спеках определялась свободная CaO. Для сравнения обжигались смеси без добавки минерализатора и с добавкой $CaF_2$ (в кол-ве 0,05 *г-экв* на 100 *г* смеси). Полученные результаты позволили систематизировать сульфаты по степени их минерализующего действия при синтезе клинкерных минералов. Установлено, что сернокислые соли при добавке их в качестве минерализаторов в шихту $3CaCO_3 : Al_2O_3$ способствуют образованию лишь менее основных, чем $C_3A$, алюминатов кальция и не оказывают положительного влияния на процесс образования трехкальциевого алюмината.
С. Окороков

6К351. **К вопросу о минерализующем действии $MgF_2$.** Сычев М. М., Баркан А. С. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 81—83.—Изучено взаимодействие $MgF_2$ с $CaCO_3$ сырьевой смеси в интервале т-р 500—550°. Рентгеновский и кристаллооптич. анализы спеков состава $MgF_2 : CaCO_3 = 1 : 1$ показали следующий фазовый состав: $CaF_2$ 35%, $MgCO_3$ $\sim 15\%$, новообразования А и В (изотропные в-ва с $n = 1{,}580$ и 1,488) соответственно 45 и 5%. При обработке спеков водой фазовый состав их меняется вследствие разложения новообразований: увеличивается кол-во $CaF_2$ и появляется $Mg(OH)_2$. Термографич. исследования показали, что процессы, приводящие к образованию соединений А и В, начинаются уже при 400°. В процессе нагревания смеси $MgF_2$ и $CaCO_3$ при относительно низких т-рах начинается интенсивный гидролиз $MgF_2$ парами воды, находящимися в воздухе. В результате гидролиза образуются MgO и HF. Последний взаимодействует с $CaCO_3$, вследствие чего образуется $CaF_2$. Предполагается, что к моменту начала р-ций силикатообразования в производственной печи $MgF_2$ переходит в $CaF_2$, который и является минерализатором процессов силикатообразования.
М. Степанова

6К352. **Исследование рассыпаемости белитового клинкера. Сообщение 2.** Wolf Friedrich, Ritzmann Horst. Untersuchungen über das Rieselverhalten dikalziumsilikathaltiger Klinker. 2. Mitt. «Silikattechnik», 1960, 11, № 6, 276—285 (нем.).—Исследована зависимость рассыпаемости (Р) клинкера от условий обжига и охлаждения. Оценка рассыпаемости производилась по удельной поверхности и зерновому составу клинкерного порошка. В качестве основного сырьевого компонента применялась известь для 7 клинкеров и ангидрит с добавкой углерода для 3 клинкеров. Отношение $CaSO_4 : C$ составляло, как принято при произв-ве цемента и серной к-ты из гипса, на 1 моль сульфата кальция 0,6 моля углерода. В качестве глинистого компонента использовались х. ч. аморфная кремнекислота и глинозем. Обжиг производился в муфельной печи при разной т-ре интервала спекания в условиях окислительной и восстановительной среды. Составы клинкеров лежали в треугольниках $C_2S - C_{12}A_7 - CA$; $C_2S - C_2A - CA$; $C_2S - C_3A_7 - C_{12}A_7$ тройной диаграммы $CaO - SiO_2 - R_2O_3$, где $R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3$ при содержании $Fe_2O_3 < 1$. Результаты показали, что Р клинкеров зависит от их минералогич. состава, главным образом, от кол-ва и размеров кри-

сталлов $C_2S$. Увеличение вязкости жидкой фазы, затрудняющей процессы диффузии и кристаллизации, приводит к уменьшению Р клинкера. Максим. Р клинкера наблюдалась при медленном его охлаждении, начиная с т-ры, лежащей в середине интервала спекания. Состав газовой среды при обжиге оказывает существенное влияние на Р клинкера, получаемого из ангидрита. В условиях восстановительной среды происходит стабилизация $C_2S$ углеродом, зависящая при этом, по-видимому, от содержания алюминатов кальция или образования геленита в результате р-ции $C_{12}A_7$ с $SiO_2$; таким образом, Р клинкера понижается. Авторы полагают, что Р клинкера, получаемого во вращающейся печи, будет происходить более интенсивно, чем это имело место в выполненных исследованиях. Сообщение 1 см. РЖХим, 1960, № 10, 39514. Г. Рояк

6К353. **Нонвариантные и эвтектические точки системы $CaO — 2CaO \cdot SiO_2 — 5CaO \cdot 3Al_2O_3$. Реакции и равновесные системы в этих точках.** Goggi Grazioso. Invariants et eutectiques du système $CaO — C_2S — C_5A_3$. Caractéristiques des réactions et des équilibres h'y rapportant. «Silicates industr.», 1960, 25, № 7-8, 347—351 (франц.).—В тройной диаграмме $CaO — 2CaO \cdot SiO_2 — 5CaO \cdot 3Al_2O_3$ дана физ.-хим. характеристика 3 нонвариантных точек: $CaO — 3CaO \cdot SiO_2 — 2CaO \cdot SiO_2$; $CaO — 3CaO \cdot SiO_2 — 3CaO \cdot Al_2O_3$; $3CaO \cdot SiO_2 — 2CaO \cdot SiO_2 — 3CaO \cdot Al_2O_3$ и одной эвтектики: $2CaO \cdot SiO_2 — 3CaO \cdot Al_2O_3 — 5CaO \cdot 3Al_2O_3$. И. Кузнецова

6К354. **О включениях $Al_2O_3$ и MgO в трехкальциевом силикате.** Locher F. W. Die Einlagerung von $Al_2O_3$ und MgO in Tricalciumsilikat. «Zement-Kalk-Gips», 1960, 13, № 9, 389—394 (нем.; рез. англ., франц.).—Смеси $C_3S + C_3A + MgO$, различающиеся по содержанию $C_3A$ и MgO, обжигались в течение 1 часа при 1500° и быстро охлаждались на воздухе. По данным рентгеноструктурного анализа и определения содержания свободной извести по методу Франка (извлечение своб. CaO смесью ацетоуксусного эфира и изобутилового спирта и титрование 0,1 н. HCl) высказываются соображения о включении $C_3A$ и MgO в $C_3S$. Автор приходит к выводу, что $C_3S$ может включать в виде твердого р-ра ~2% $C_3A$ благодаря замещению атомов Si атомами Al, без заметного изменения решетки $C_3S$. Вовлечение MgO происходит вследствие замещения ионами Mg ионов Ca, доходящего до 2,5% MgO при 1500°. Включение MgO сопровождается уменьшением (сжатием) решетки $C_3S$. Г. Рояк

6К355. **Изменение прочности двухкальциевого силиката в зависимости от природы стабилизирующей добавки.** Окороков С. Д., Голынко-Вольфсон С. Л., Корнеев В. И. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 93—98.—Установлено, что сернокислые соли аммония, Na, K, Mg, Ca, Zn, Ba и Al при добавлении их в шихту, рассчитанную на получение $C_2S$, способствуют образованию его в виде β-формы. Сернокислое железо такого действия не оказывает. Прочность и скорость твердения β-$C_2S$ сильно зависит от вида использованного стабилизатора. Прочность в 28-суточном возрасте колеблется от 16 *кг/см*$^2$ при использовании в качестве стабилизатора $ZnSO_4$ до 154 *кг/см*$^2$ при использовании $CaSO_4$, который является наиболее эффективным стабилизатором. М. Степанова

6К356. **О составе и устойчивости гидросиликатов кальция в условиях гидротермальной обработки при 700 *ати* и 200°.** Будников П. П., Рояк С. М., Лопатникова Л. Я., Дмитриев А. М. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 3, 591—594.—Рентгенографич., петрографич. и термографич. методами идентифицированы гидросиликаты Ca, синтезированные из х. ч. CaO и кварцевого песка с отношением $CaO : SiO_2 = 2$; 1 и 0,8 при т-ре 200° и 700 *ати* (применительно к условиям сверхглубоких нефтяных скважин), а также для сравнения при 200° и 16 *ати*. Отмечается, что процессы синтеза гидросиликатов Ca при 700 *ати* и 200° качественно и количественно отличаются от процессов, происходящих при 16 *ати* и той же т-ре. Гидросиликаты Ca, синтезированные при 16 *ати*, отличаются мелкой и неотчетливой кристаллизацией минералов и неоднородным их составом. М. Степанова

6К357. **Исследование тампонажных цементов.** Kinsky I. Cercetări în domeniul cimenturilor de sondă. «Petrol şi gaze», 1960, 11, № 2, 60—62 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Для цементирования неглубоких скважин (500—600 *м*), где т-ра не превышает 15—35°, в Румынии были использованы цементы (Ц) с В/Ц 0,45—0,5 с добавкой 2—4% $CaCl_2$ (по отношению к Ц). При больших кол-вах $CaCl_2$ наблюдается быстрое снижение прочности затвердевшего Ц. При работе с цементным р-ром, содержащим барит в кол-вах, повышающих вес р-ра до 2,1—2,2 *кг/см*$^3$, необходимо добавлять до 6% $CaCl_2$ (часть его адсорбируется частицами барита). Для снижения склонности Ц к адсорбции $CH_4$ и для ускорения гидратации клинкерных минералов рекомендуется применять смесь из: 47,5% портландцемента, 47,5% основного доменного шлака и 5% бентонита. Из этой смеси готовят цементный р-р с В/Ц = 0,45—0,5 с добавкой 2% $CaCl_2$. П. Матлис

6К358. **Влияние добавки гипса на сульфатостойкость портландцементов различного минералогического состава.** Окороков С. Д., Мин Пан-жун. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 113—120.—Путем введения в состав цементов разного минералогич. состава 4—10% гипса, считая на $SO_3$, можно повысить их сульфатостойкость. Действие гипса объясняется его взаимодействием с гидроалюминатом кальция, в результате которого образуется гидросульфоалюминат Ca. Образование последнего не вызывает опасных напряжений, так как гидросульфоалюминат Ca образуется очень быстро и в тот период, когда цементный камень обладает хорошей деформативной способностью. М. Степанова

6К359. **Коррозионная стойкость цементов с пепельными добавками от электрофильтров ТЭЦ.** Бабачев Г. Н., Пенчев П. С. «Гидротехн. стр-во», 1960, № 10, 26—31.—Установлено, что смешанные цементы на основе портланд-цементов болгарского произ-ва с добавкой 40% зол ТЭЦ устойчивы в 5%-ном р-ре $Na_2SO_4$. Коэф. стойкости через 3 мес. составляет 0,93—1,34 и 0,97—1,2 через 6 мес. Однако в 5%-ном р-ре $MgCl_2$ такие цементы имеют пониженные прочности. М. Степанова

6К360. **Влияние температуры на тепловыделение цемента.** Еременок И. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Стр-во и архитект.», 1960, № 4, 88—100.—Приведены аналитич. зависимости, определяющие влияние повышения т-ры на скорость тепловыделения. Отмечается, что на скорость тепловыделения оказывает влияние главным образом начальная т-ра цементного р-ра. С повышением начальной т-ры р-ра скорость тепловыделения увеличивается. М. Степанова

6К361. **О составе твердой фазы при взаимодействии β-двухкальциевого силиката с растворами едкого натра.** Бергер А. С., Лилеев И. С. В сб. «Материалы Всес. совещания по химии и технол. глинозема, 1958». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 109—115.—Гидрат окиси кальция и силикат натрия, выделившиеся при разрушении β-двухкальциевого силиката в р-рах NaOH, взаимодействуют между собой. Результатом этого взаимодействия является образование тоберморитоподобного гидросиликата кальция, присутствие которого в твердой фазе подтверждено методами химич., термич. (ДТА) и рентгенофазового анализов. Накопление этого соединения и гидрата окиси кальция у поверхности β-двухкальциевого силиката в ходе процесса разрушения его в р-рах NaOH обусловливает самотормозящийся характер указанного процесса. Из резюме авторов

гера (1930), Люкенса (1932) и др. о наличии в Mg цементах определенных хим. соединений: $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 17H_2O$, $2MgO \cdot MgCl_2 \cdot 9H_2O$, $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot xH_2O$. И. Зонник

6К347. **Интенсификация процесса сушки листовых гипсовых строительных материалов.** Кремнев О. А., Боровский В. Р., Исевский И. М. «Строит. материалы», 1960, № 7, 13—16.—Проведено исследование процесса конвективной сушки сухой гипсовой штукатурки. Изучалось колич. и качеств. влияние отдельных параметров сушильного агента (т-ры, скорости движения, влагосодержания) на процесс сушки. Исследование показало, что интенсификация процесса сушки гипсовой штукатурки за счет значительного повышения скорости теплоносителя нецелесообразна, но применение теплоносителя с повышенным влагосодержанием оказывает благоприятное влияние на качество продукции и сцепление картона с гипсовым сердечником. В. Савельев

6К348. **Пеноангидрит и пеногипс.** Görtler Rudolf. Schaumanhydrit und -gips. «Silikattechnik», 1960, 11, № 7, 334—336 (нем.).—При изготовлении перегородочных досок из пеноангидрита ($265 \times 35 \times 6$ *см*) рекомендуется армировать их не деревянными рейками или камышом, а во избежание слоистости, минер. ватой в кол-ве 4% от веса ангидрита (А). Вата должна быть расщеплена на волокна длиной 4—6 *см*. Смешение компонентов производят в мешалке принудительного действия сначала насухо, а затем при добавлении воды и пены; общая длительность смешения равна 5,5—6 мин. В качестве катализатора, вводимого в мешалку или при помоле А, применяют $K_2SO_4$, $Na_2SO_4$ и $FeSO_4$ в кол-ве 1,63% от веса А. Формование досок выполняется в горизонтальном положении. Распалубка после формования производится через 4 часа и снятие с поддона — через 20 час.; затем доски высушивают на воздухе или в сушилках при т-ре $\leq 30°$. При изготовлении плит из пеногипса добавка базальтового волокна равна 1% от веса гипса. Распалубку плит, включая снятие с поддона, производят через 40—45 мин. Плиты высушивают при т-ре 40—45°. $R_{сж}$ кубов $10 \times 10 \times 10$ *см* при об. в. 0,87—1,07 *кг/л* составляет 15,8—121 *кг/см²*, а $R_{раст}$ плит при об. в. 0,93—1,07 *кг/л* — 18,23—29,95 *кг/см²*. Г. Копелянский

6К349. **Вяжущие свойства манганатов металлов второй группы периодической системы Д. И. Менделеева.** Окороков С. Д., Голынко-Вольфсон С. Л., Стародубцев Ю. Я. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 26—34.—Изучены вяжущие свойства систем окислов CaO, ZnO, SrO, CdO и BaO с $Mn_2O_3$. Синтез производился путем многократных обжигов смесей углекислых солей указанных элементов и двуокиси Mn с промежуточным измельчением спеков в тонкий порошок. Шихты для получения спеков составлялись со следующими соотношениями основного окисла к $MnO_3$: 1 : 2; 1 : 1; 5 : 3 и 3 : 1 (по аналогии с $CA_2$, CA, $C_5A_3$ и $C_3A$), а также 2 : 1 (аналогия с $C_2F$). Т-ра обжига выбиралась возможно более близкой к т-ре размягчения соответствующих смесей и устанавливалась экспериментально. Охлаждение после обжига применялось резкое — воздушное. Установлено, что по проявлению вяжущих свойств все изученные системы делятся на 2 группы: А — обладающие вяжущими свойствами: $CaO - Mn_2O_3$, $SrO - Mn_2O_3$ и $BaO - Mn_2O_3$ и Б — не обладающие вяжущими свойствами: $MgO - Mn_2O_3$, $ZnO - Mn_2O_3$ и $CdO - Mn_2O_3$. Интенсивность проявления вяжущих свойств у соединений первой группы повышается в направлении от кальциевых к бариевым соединениям. Исследованиями подтверждено предположение В. Ф. Журавлева о том, что по проявлению вяжущих свойств манганаты металлов II группы периодич. системы элементов являются аналогами соответствующих алюминатов и ферритов, а также о том, что вяжущими свойствами обладают манганаты лишь тех металлов II группы, которые стоят в четных рядах периодич. системы. М. Степанова

6К350. **Минерализующее действие сернокислых солей при синтезе отдельных минералов портландцементного клинкера.** Окорокова С. Д., Голынко-Вольфсон С. Л., Кукушкина Е. С. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 84—92.—В сырьевые смеси, составленные из х. ч. $CaCO_3$, силикагеля, глинозема или окиси железа и рассчитанные на получение $C_3S$, $C_2S$, $C_3A$ и $C_4AF$, добавлялись в кол-ве 0,05 *г-экв* на 100 *г* смеси сернокислые Mg, Ca, Zn, Ba, Al, Fe (2- и 3-валентное). Каждая смесь обжигалась при 900, 1000, 1100, 1200 и 1300° и в полученных спеках определялась свободная CaO. Для сравнения обжигались смеси без добавки минерализатора и с добавкой $CaF_2$ (в кол-ве 0,05 *г-экв* на 100 *г* смеси). Полученные результаты позволили систематизировать сульфаты по степени их минерализующего действия при синтезе клинкерных минералов. Установлено, что сернокислые соли при добавке их в качестве минерализаторов в шихту $3CaCO_3 : Al_2O_3$ способствуют образованию лишь менее основных, чем $C_3A$, алюминатов кальция и не оказывают положительного влияния на процесс образования трехкальциевого алюмината. С. Окороков

6К351. **К вопросу о минерализующем действии $MgF_2$.** Сычев М. М., Барзая А. С. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 81—83.—Изучено взаимодействие $MgF_2$ с $CaCO_3$ сырьевой смеси в интервале т-р 500—550°. Рентгеновский и кристаллооптич. анализы спеков состава $MgF_2 : CaCO_3 = 1 : 1$ показали следующий фазовый состав: $CaF_2$ 35%, $MgCO_3$ —15%, новообразования А и В (изотропные в-ва с $n = 1,580$ и 1,498) соответственно 45 и 5%. При обработке спеков водой фазовый состав их меняется вследствие разложения новообразований: увеличивается кол-во $CaF_2$ и появляется $Mg(OH)_2$. Термографич. исследования показали, что процессы, приводящие к образованию соединений А и В, начинаются уже при 400°. В процессе нагревания смеси $MgF_2$ и $CaCO_3$ при относительно низких т-рах начинается интенсивный гидролиз $MgF_2$ парами воды, находящимися в воздухе. В результате гидролиза образуются MgO и HF. Последний взаимодействует с $CaCO_3$, вследствие чего образуется $CaF_2$. Предполагается, что к моменту начала р-ций силикатообразования в производственной печи $MgF_2$ переходит в $CaF_2$, который и является минерализатором процессов силикатообразования. М. Степанова

6К352. **Исследование рассыпаемости белитового клинкера. Сообщение 2.** Wolf Friedrich, Ritzmann Horst. Untersuchungen über das Rieselverhalten dikalziumsilikathaltiger Klinker. 2. Mitt. «Silikattechnik», 1960, 11, № 6, 276—285 (нем.).—Исследована зависимость рассыпаемости (Р) клинкера от условий обжига и охлаждения. Оценка рассыпаемости производилась по удельной поверхности и зерновому составу клинкерного порошка. В качестве основного сырьевого компонента применялась известь для 7 клинкеров и ангидрит с добавкой углерода для 3 клинкеров. Отношение $CaSO_4 : C$ составляло, как принято при произ-ве цемента и серной к-ты из гипса, на 1 моль сульфата кальция 0,6 моля углерода. В качестве глинистого компонента использовались х. ч. аморфная кремнекислота и глинозем. Обжиг производился в муфельной печи при разной т-ре интервала спекания в условиях окислительной и восстановительной среды. Составы клинкеров лежали в треугольниках $C_2S - C_{12}A_7 - CA$; $C_2S - C_2A - CA$; $C_2S - C_3A_7 - C_{12}A_7$ тройной диаграммы $CaO - SiO_2 - R_2O_3$, где $R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3$ при содержании $Fe_2O_3 < 1$. Результаты показали, что Р клинкеров зависит от их минералогич. состава, главным образом, от кол-ва и размеров кри-

сталлов $C_2S$. Увеличение вязкости жидкой фазы, затрудняющей процессы диффузии и кристаллизации, приводит к уменьшению Р клинкера. Максим. Р клинкера наблюдалось при медленном его охлаждении, начиная с т-ры, лежащей в середине интервала спекания. Состав газовой среды при обжиге оказывает существенное влияние на Р клинкера, получаемого из ангидрита. В условиях восстановительной среды происходит стабилизация $C_2S$ углеродом, зависящая при этом, по-видимому, от содержания алюминатов кальция или образования геленита в результате р-ции $C_{12}A_7$ с $SiO_2$; таким образом, Р клинкера понижается. Авторы полагают, что Р клинкера, получаемого во вращающейся печи, будет происходить более интенсивно, чем это имело место в выполненных исследованиях. Сообщение 1 см. РЖХим, 1960, № 10, 39514.

Г. Рояк

6К353. **Нонвариантные и эвтектические точки системы $CaO - 2CaO \cdot SiO_2 - 5CaO \cdot 3Al_2O_3$. Реакции и равновесные системы в этих точках.** Goggi Graziosо. Invariants et eutectiques du système $CaO - C_2S - C_5A_3$. Caractéristiques des réactions et des équilibres h'y rapportant. «Silicates industr.», 1960, 25, № 7-8, 347—351 (франц.).—В тройной диаграмме $CaO - 2CaO \cdot SiO_2 - 5CaO \cdot 3Al_2O_3$ дана физ.-хим. характеристика 3 нонвариантных точек: $CaO - 3CaO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2$; $CaO - 3CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3$; $3CaO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3$ и одной эвтектики: $2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 - 5CaO \cdot 3Al_2O_3$. И. Кузнецова

6К354. **О включениях $Al_2O_3$ и MgO в трехкальциевом силикате.** Locher F. W. Die Einlagerung von $Al_2O_3$ und MgO in Tricalciumsilikat. «Zement-Kalk-Gips», 1960, 13, № 9, 389—394 (нем.; рез. англ., франц.).—Смеси $C_3S + C_3A + MgO$, различающиеся по содержанию $C_3A$ и MgO, обжигались в течение 1 часа при 1500° и быстро охлаждались на воздухе. По данным рентгеноструктурного анализа и определения содержания свободной извести по методу Франка (извлечение своб. CaO смесью ацетоуксусного эфира и изобутилового спирта и титрование 0,1 н. HCl) высказываются соображения о включении $C_3A$ и MgO в $C_3S$. Автор приходит к выводу, что $C_3S$ может включать в виде твердого р-ра ~2% $C_3A$ благодаря замещению атомов Si атомами Al, без заметного изменения решетки $C_3S$. Вовлечение MgO происходит вследствие замещения ионами Mg ионов Ca, доходящего до 2,5% MgO при 1500°. Включение MgO сопровождается уменьшением (сжатием) решетки $C_3S$.

Г. Рояк

6К355. **Изменение прочности двухкальциевого силиката в зависимости от природы стабилизирующей добавки.** Окороков С. Д., Голынко-Вольфсон С. Л., Корнеев В. И. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 93—98.—Установлено, что сернокислые соли аммония, Na, K, Mg, Ca, Zn, Ba и Al при добавлении их в шихту, рассчитанную на получение $C_2S$, способствуют образованию его в виде β-формы. Сернокислое железо такого действия не оказывает. Прочность и скорость твердения β-$C_2S$ сильно зависит от вида использованного стабилизатора. Прочность в 28-суточном возрасте колеблется от 16 *кг/см²* при использовании в качестве стабилизатора $ZnSO_4$ до 154 *кг/см²* при использовании $CaSO_4$, который является наиболее эффективным стабилизатором. М. Степанова

6К356. **О составе и устойчивости гидросиликатов кальция в условиях гидротермальной обработки при 700 *ати* и 200°.** Будников П. П., Рояк С. М., Лопатникова Л. Я., Дмитриев А. М. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 3, 591—594.—Рентгенографич., петрографич. и термографич. методами идентифицированы гидросиликаты Ca, синтезированные из х. ч. CaO и кварцевого песка с отношением $CaO : SiO_2 = 2$; 1 и 0,8 при т-ре 200° и 700 *ати* (применительно к условиям сверхглубоких нефтяных скважин), а также для сравнения при 200° и 16 *ати*. Отмечается, что процессы синтеза гидросиликатов Ca при 700 *ати* и 200° качественно и количественно отличаются от процессов, происходящих при 16 *ати* и той же т-ре. Гидросиликаты Ca, синтезированные при 16 *ати*, отличаются мелкой и неотчетливой кристаллизацией минералов и неоднородным их составом. М. Степанова

6К357. **Исследование тампонажных цементов.** Kinsky I. Cercetări în domeniul cimentorilor de sondă. «Petrol şi gaze», 1960, 11, № 2, 60—62 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Для цементирования неглубоких скважин (500—600 *м*), где т-ра не превышает 15—35°, в Румынии были использованы цементы (Ц) с В/Ц 0,45—0,5 с добавкой 2—4% $CaCl_2$ (по отношению к Ц). При больших кол-вах $CaCl_2$ наблюдается быстрое снижение прочности затвердевшего Ц. При работе с цементным р-ром, содержащим барит в кол-вах, повышающих вес р-ра до 2,1—2,2 *кг/см³*, необходимо добавлять до 6% $CaCl_2$ (часть его адсорбируется частицами барита). Для снижения склонности Ц к адсорбции $CH_4$ и для ускорения гидратации клинкерных минералов рекомендуется применять смесь из: 47,5% портландцемента, 47,5% основного доменного шлака и 5% бентонита. Из этой смеси готовят цементный р-р с В/Ц = 0,45—0,5 с добавкой 2% $CaCl_2$. П. Матлис

6К358. **Влияние добавки гипса на сульфатостойкость портландцементов различного минералогического состава.** Окороков С. Д., Мин Пан-жун. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 113—120.—Путем введения в состав цементов разного минералогич. состава 4—10% гипса, считая на $SO_3$, можно повысить их сульфатостойкость. Действие гипса объясняется его взаимодействием с гидроалюминатом кальция, в результате которого образуется гидросульфоалюминат Ca. Образование последнего не вызывает опасных напряжений, так как гидросульфоалюминат Ca образуется очень быстро и в тот период, когда цементный камень обладает хорошей деформативной способностью. М. Степанова

6К359. **Коррозионная стойкость цементов с пепельными добавками от электрофильтров ТЭЦ.** Бабачев Г. Н., Пенчев П. С. «Гидротехн. стр-во», 1960, № 10, 26—31.—Установлено, что смешанные цементы на основе портланд-цементов болгарского произ-ва с добавкой 40% зол ТЭЦ устойчивы в 5%-ном р-ре $Na_2SO_4$. Коэф. стойкости через 3 мес. составляет 0,93—1,34 и 0,97—1,2 через 6 мес. Однако в 5%-ном р-ре $MgCl_2$ такие цементы имеют пониженные прочности.

М. Степанова

6К360. **Влияние температуры на тепловыделение цемента.** Еременок И. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Стр-во и архитект.», 1960, № 4, 98—100.—Приведены аналитич. зависимости, определяющие влияние повышения т-ры на скорость тепловыделения. Отмечается, что на скорость тепловыделения оказывает влияние главным образом начальная т-ра цементного р-ра. С повышением начальной т-ры р-ра скорость тепловыделения увеличивается. М. Степанова

6К361. **О составе твердой фазы при взаимодействии β-двухкальциевого силиката с растворами едкого натра.** Бергер А. С., Лилеев И. С. В сб. «Материалы Всес. совещания по химии и технол. глинозема. 1958». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 109—115.—Гидрат окиси кальция и силикат натрия, выделившиеся при разрушении β-двухкальциевого силиката в р-рах NaOH, взаимодействуют между собой. Результатом этого взаимодействия является образование тоберморитоподобного гидросиликата кальция, присутствие которого в твердой фазе подтверждено методами химич., термич. (ДТА) и рентгенофазового анализов. Накопление этого соединения и гидрата окиси кальция у поверхности β-двухкальциевого силиката в ходе процесса разрушения его в р-рах NaOH обусловливает самотормозящийся характер указанного процесса.

Из резюме авторов

6К362. **Обжиг клинкера коксом из буроугольного бассейна близ г. Мост (ЧССР).** Blaha K., Talajka J. Pálenie slinku mosteckým koksom. «Stavivo», 1960, **38**, № 7, 222—224 (словацк.; рез. русск., нем., англ., франц.).—Приводятся технико-экономич. показатели, полученные при проведении опытных работ по применению кокса из чехословацких бурых углей для обжига клинкера. Я. Сатуновский

6К363. **Исследование гидратированных синтетических минералов глиноземистых шлаков.** Будников П. П., Горшков В. С. «Укр. хим. ж.», 1960, **26**, № 4, 523—530.—Минералы глиноземистых шлаков $CaAl_2O_4$, $Ca_5Al_6O_{14}$ и $Ca_2Al_2SiO_7$ синтезировались из х. ч. компонентов путем обжига сырьевых брикетов в платиновых тиглях в силитовой печи до спекания с последующим охлаждением в течение 12 час. Синтез $CaAl_2O_4$ производился при 1350°, $Ca_5Al_6O_{14}$ — трехкратным обжигом при этой т-ре; $Ca_2Al_2SiO_7$ получен в результате двукратного обжига смеси при 1550°. Методами ДТА и электронномикроскопич. исследований установлено, что продуктами гидратации синтезированных $CaAl_2O_4$ и $Ca_5Al_6O_{14}$ являются гидроалюминаты кальция, кристаллизующиеся в виде гексагональных пластинок. Присутствие в указанных минералах аниона $SO_4^{2-}$ наряду с образованием гидроалюминатов Са способствует образованию трехсульфатной формы сульфоалюмината Са. При взаимодействии геленита с водой образуется гидрат геленита состава $Ca_2Al_2SiO_7 \cdot nH_2O$. Наличие в реакционной смеси аниона $SO_4^{2-}$ способствует образованию трехсульфатной формы сульфогидрата состава $Ca_2Al_2SiO_7\ (1-3\,CaSO_4) \cdot nH_2O$. М. Степанова

6К364. **Разработка состава зубных цементов для цементации мостовидных протезов и одиночных коронок.** Голынко-Вольфсон С. Л., Шевелева Б. И. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 121—129.—Разработаны рецептуры зубных цементов, отвечающих требованиям, предъявляемым при использовании их для протезирования. Способ получения таких цементов заключается в следующем: заводской цинк-фосфатный цемент-порошок подвергают мокрому помолу до удельной поверхности ~8000 *см²/г*. К порошку в качестве ускорителя твердения добавляется 1% по выбору или $CaSiF_6$, или $Ca(H_2PO_4)_2$ или $CaHPO_4$ или $Zn_3(PO_4)_2$, или $CaF_2$. Цинковая жидкость для затворения, содержащая 78% $P_2O_5$, 16% ZnO, 6% $Al(OH)_3$, доводится разведением водой до плотности, равной 1,70. С. Голынко-Вольфсон

6К365. **Влияние добавки сидерита на свойства портланд-цемента.** Лопаткин Я. М., Полякова С. В. «Изв. высш. учебн. заведений. Стр-во и архитект.», 1960, № 3, 110—117.—Исследовано влияние на свойства портланд-цемента добавки микронаполнителя — сидерита различного хим. и гранулометрич. состава. Обнаружено, что замена 5—10% клинкера или портланд-цемента молотым сидеритом не снижает механич. прочности цемента. Изучение физ.-хим. процессов, протекающих при гидратации клинкера в присутствии сидерита, показало, что сидерит, так же как и $CaCO_3$ служит активизатором процесса твердения и способствует интенсивному выделению $Ca(OH)_2$ в начальном периоде твердения, а в более поздние сроки вступает в хим. взаимодействие с выделившейся $Ca(OH)_2$, что ведет к уменьшению кол-ва свободной извести. В. Савельев

6К366. **Петрография цемента и бетона.** Brown L. S. Petrography of cement and concrete. «J. Portland cement Assoc Res. and Developm. Labs», 1959, **1**, № 3, 23—34 (англ.).—Описываются возможности петрографич. исследований применительно к цементу и бетону, а также используемая для этих целей аппаратура. Подробно освещается методика изготовления прозрачных шлифов. Отмечается, что для изучения бетона необходима дальнейшая разработка методики и усовершенствование аппаратуры. Б. Левман

6К367. **Изучение отвальных шлаков металлургического комбината Решица с целью их применения в строительстве.** Mîrşu O., Filimon I., Voina N., Radoslav I. Studiul zgurilor din halda Combinatului Metalurgic Reşiţa în vederea folosirii for în construcţii. «Studii şi cercetări. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ştiinţe tehn.», 1960, **7**, № 1-2, 153—163 (рум.; рез. русск., франц.).

6К368. **Самозаписывающий калориметр и определение теплоты гидратации шлаковых цементов.** Kondo Renichi, Shimizu Hiroshi, Yamauchi Toshiyoshi. «Ёгё кёкайси, Yogyo kyokai shi, J. Ceram. Assoc. Japan», 1960, 68, № 773, 119—125 (японск.; рез. англ.).—Сконструирована установка, состоящая из калориметра и самозаписывающего устройства, и определена величина и скорость тепловыделения различных цементов (портландского, шлако-портландского с различным содержанием шлака и сульфатно-шлакового). Проведенные измерения подтвердили, что тепловыделение различных цементов зависит от их состава. У портланд-цемента (I) оно составляет после 10—13 час. гидратации 2,1—2,2 *кал/г* в час. У шлакопортланд-цемента (II) наблюдается тенденция к понижению максимума тепловыделения по мере увеличения содержания шлака. У сульфатно-шлакового цемента (III) максим. тепловыделение после 18 час. твердения составляло 1,1—1,2 *кал/г* в час. Общая величина тепловыделения через 24 часа достигала: у I 35 *кал/г*, у II 20 *кал/г* и у III только 14 *кал/г*. Из резюме авторов

6К369. **Метод определения щелочей в гипсошлаковом цементе.**—«Цзяньчжу цайляо гунъе, Jianzhu cailiao gongye», 1960, № 9, 36—37 (кит.).—100 *г* цемента промывали дистил. водой и помещали в колбу. добавляли туда же 900 *мл* дистил. воды и помещали колбу в сосуд с водой, имеющей постоянную т-ру 20 ± 0,5°. Колбу встряхивали в течение 2 час. Затем р-р фильтровали. В 50 *мл* отфильтрованного р-ра добавляли несколько капель метилового оранжевого в качестве индикатора, затем титровали разб. соляной к-той известной конц-ии. В. Требухин

6К370. **О колебаниях свойств сланцезольных вяжущих.** Кикас В. Х. «Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, А, № 166, 29—43.—Изучалось колебание качеств. параметров сланцезольных вяжущих. Обыкновенный кукермит готовился в лабор. и промышленных условиях; исследовались колебания сроков схватывания и прочности на сжатие кукермитовых р-ров и зависимость их от потерь при прокаливании (п.п.п.) вяжущего. Чем выше средние п.п.п. крупной золы топок слоевого сжигания, тем медленнее схватывается изготовленный из нее обыкновенный кукермит. Из умеренно обожженной золы (средние значения п.п.п. 10—13%) получается вяжущее сравнительно высоких марок. Из более полно обожженной золы (средние значения п.п.п. до 10%) получается быстросхватывающееся и относительно быстро твердеющее вяжущее. Е. Миропольская

6К371. **Вяжущие из золы сланца-кукерсита.** Кикас В. Х. «Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, А, № 166, 5—28.—Вяжущие свойства золы сланца-кукерсита (СК) зависят от крупности зерен сжигаемого сланца и от режима сжигания. Зола от сжигания СК во взвешенном состоянии в течение нескольких секунд обладает улучшенными свойствами по сравнению с золой, получаемой при медленном сжигании кускового сланца. Золы от сжигания СК при низких т-рах (800—900°) быстрее твердеют, но дают в дальние сроки меньшую прочность, чем золы, обожженные при высоких т-рах (1200—1300°). Е. М.

6К372. **О технологии изготовления кукермитов.** Кикас В. Х. «Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959,

А, № 166, 44—66.—Рассматривается технология изготовления кукермитов из двух сланцевых зол: крупной золы топок слоевого сжигания и циклонной золы топок пылевидного сжигания сланца-кукерсита. Главный способ измельчения — размол в шаровых мельницах — тормозится из-за сильного налипания зол к мельнице. Так как сланцевые золы содержат 14—20% свободной извести, можно их предварительно гасить. Гашение увеличивает тонкость и активность кукермитов, облегчает размол, предотвращая налипание зол. Золы сланца-кукерсита состоят из частиц разных размеров, их хим. состав и вяжущие свойства отличаются друг от друга. Эти частицы можно легко сепарировать воздушным путем и выделять фракции с высокими вяжущими свойствами. Вяжущее, изготовленное из фракций с размером частиц <30 μ, отвечает требованиям марки 250 и 300.
Е. Миропольская

**6К373. О воздушной сепарации летучей золы пылевидного сланца в мультициклоне.** Когерман Э. Э. «Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, **А**, № 166, 100—128.—Проводились исследования мультициклонов в лабор. условиях (на модели) и в промышленных установках с целью сепарации сланцевых зол. Равномерная и наиболее полная сепарация летучей золы происходит при входе зол в мультициклон снизу вверх. При такой сепарации зол можно выделить до 25% мелких фракций с высокими вяжущими свойствами, дающих при размоле гидравлич. вяжущее марки 300, имеющее удовлетворительные водо- и морозостойкость, а также хорошие свойства и постоянство объема.
Е. Миропольская

**6К374. Об автоклавном испытании цемента на постоянство объема.** Haböck H. Erfahrungen bei der Autoklavprüfung von Klinkerproben. «Zement-Kalk-Gips», 1960, 13, № 8, 363—366 (нем.; рез. англ., франц.).—Некоторые цементы, сохраняющие постоянство объема при применении в бетоне, не обладают этим свойством при испытании в автоклаве согласно ASTM C 151—58. Было изучено влияние предварительного выдерживания размолотого клинкера до изготовления образцов в течение 0, 3, 6, 9, 12, 18, 24, 48, 72 и 96 час., а также пропаривания продолжительностью в 150 мин. на расширение (Р), возникающее в результате испытания по стандартному методу. Установлено, что на Р влияет не только состав (содержание MgO, $CaO_{своб}$, алюминатов) и свойства цемента, но также продолжительность и условия его хранения до испытания. Уменьшение Р, наблюдаемое с увеличением предварительного выдерживания клинкеров с высоким коэф. насыщения известью без доступа воздуха, объясняется превращением CaO в $Ca(OH)_2$ в результате взаимодействия с $H_2O$ гипса. Поэтому выводы, полученные при испытании свежих цементов, изготовленных в лабор. условиях, не будут верны для заводских цементов, так как при произ-ве последних создаются условия для гидратации $CaO_{своб}$ в процессе помола.
Г. Рояк

**6К375. Обследование состояния оборудования и приборов для испытания цемента в Японии.** Канэко Исао, Йосимото Синдзо, Сайин Тоити. «Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete», 1960, № 160, 28—32 (японск.)

**6К376. Установки для сжигания жидкого топлива во вращающихся печах.** Sastre García Fernando. Instalación de quemadores de combustible líquido en hornos rotativos. «Cementohormigón», 1960, 26, № 315, 301—302, 307—313 (исп.)

**6К377. Износ броневых плит в трубных мельницах.** Matouschek F. Verschleiß von Mantelplatten in Rohrmühlen. «Zement — Kalk — Gips», 1960, **13**, № 9, 394—409 (нем.; рез. англ., франц.).—Обзорная статья, посвященная вопросу стойкости броневых плит различных систем в сырьевых и цементных трубных мельницах.
Я. Штейн

**6К378. Крупнейший цементный завод в центральной Европе.** Kirwan Lawrence. Central Europe's biggest cement works. «Cement, Lime and Gravel», 1960, **35**, № 10, 296—297 (англ.).—Описание строительства цементного з-да в Венгрии с проектной производительностью 1 млн. *т* в год.
М. С.

**6К379. Исправление к статье Хренникова «Усадка, набухание и ползучесть цемента».** —. Errata. «J. Engng Mech. Div. Proc. Amer. Soc. Civil. Engrs», 1960, 86, № 4, Part 1, 201 (англ.).—К РЖХим, 1960, № 12, 48709.

**6К380. Некоторые вопросы проектирования установок для дробления сырья на цементных заводах.** Сычев М. М. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1960, вып. 56, 130—138

**6К381. Физические явления в прессованном бетоне.** Kluz Tomasz, Łęcznar Franciszek. Zjawiska fizyczne w prasowanym betonie. «Inż-ia i budown.», 1960, **17**, № 6, 204—211 (польск.; рез. англ., русск.).—При изготовлении бетонных изделий методом прессования происходит изменение различных физ. свойств бетона и составляющих его компонентов. Для исследования этого вопроса были изготовлены растворные и бетонные цилиндры на портланд-цементе марки 250. Цилиндры подвергались давлению в широком диапазоне — от 15 до 710 *кг/см²*. Установлено, что степень уплотнения (прессования) р-ра или бетона зависит от величины В/Ц. Чем меньше воды в р-ре и бетоне, тем он лучше уплотняется. Пористость р-ра или бетона определяется величиной применяемого давления и значением В/Ц. С увеличением этих факторов пористость уменьшается. Кол-во поглощаемой р-ром и бетоном воды уменьшается по мере увеличения В/Ц и давления. При большем расходе цемента водонасыщение увеличивается. Прочность образцов при неизменном В/Ц возрастает с увеличением давления. По мере снижения величины В/Ц прочность прессованных образцов резко возрастает и достигает при В/Ц = 0,06 и давл. 710 *ати* свыше 2000 *кг/см²*.
Б. Левман

**6К382. О длительном изучении поведения цемента в бетоне.** Jackson Frank H. The history and philosophy of the long-time study of cement performance in concrete. «J. PCA Res. and Developm. Labs», 1959, **1**, № 3, 14—22 (англ.).—Приведен обзор работ, проводившихся в США по программе длительного исследования поведения цемента в бетоне при различных условиях службы. Первоначальный план предусматривал изучение влияния хим. состава цемента, тонкости помола и способа произ-ва на долговечность бетона в суровых природных условиях. Однако в процессе исследований было установлено, что стойкость бетона зависит в бо́льшей степени от формы и величины воздушных пузырьков, образующихся при введении поверхностноактивных добавок, чем от указанных выше факторов. Библ. 11 назв.
Б. Левман

**6К383. ALCA — препарат для ускорения твердения бетона.** Kadlec K. ALCA — přípravek k urychlování tvrdnutí betonu. «Stavivo», 1960, **38**, № 7, 231—232 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.).—Описан новый препарат — ускоритель твердения бетона. Состав (в *г/л*): $AlCl_3$ 180—200, $CaCl_2$ 150—220, $SiO_2 \leqslant 20$, $SO_4 \leqslant$ $\leqslant 2$; pH 2,8—3,4; вязкость 24—28° Bé.
Я. Сатуновский

**6К384. Расчет состава бетона по удельному расходу и предельной упаковке его составляющих.** Вольф И. В. В сб. «Строит. материалы и конструкции». Сталино, 1959, 12—19

**6К385. Проектирование состава бетона, гранулометрический состав и дозирование составляющих. Твердение цемента. Часть 1.** Vandeperre Lucien J. Plisnier Jacques. La granulometrie, le dosage et la preestimation des bétons. Le durcissement des ciments. 1-e part. «Ann. trav. publics Belg.», 1960, № 1, 7—52 (франц.; рез. флам.)

6К386. **Определение состава бетонной смеси.** Гецелев А. Б. «Тр. Всес. ин-та по проектир. организ. энерг. стр-ва», 1959, вып. 1, 71—93

6К387. **Исследование тонкомолотых добавок (микронаполнителей) для бетона. Часть 2.** Houlnick Cl., Lamathe J., Mme, Poindefert A., Mlle Etude générale des fillers. 2-e part. «Rev. gén. routes et aérodr.», 1960, **30**, № 343, 51—70 (франц.).— Часть 1 см. РЖХим, 1960, № 13, 53649.

6К388. **Определение теплофизических постоянных гидротехнического бетона и железобетона.** Алейников С. М. «Изв. Всес. н.-и. ин-та гидротехн.», 1960, 64, 243—249

6К389. **Образование белых выцветов на бетонных поверхностях.** Walz K., Bonzel J. Entstehung weißer Verfärbungen Ausblühungen auf Betonflächen. «Beton», 1960, **10**, № 7, 330 (нем.).—Для изучения условий, благоприятствующих выцветообразованию (В), и последующей разработки мероприятий по его устранению предложены два способа форсированного В в лабор. условиях. Согласно одному из способов на горизонтальную поверхность бетонного куба сразу после распалубки (в 1- или 3-суточном возрасте) набрызгивается несколько участков воды диам. 4—7 *см*. После испарения воды на бетоне остаются белые пятна. По второму способу распалубленному в суточном возрасте образцу придается некоторый наклон, а на несколько участков верхней заглаженной поверхности наносится в течение 1—3 суток вода ($\sim$2 капли в 1 мин.). После испарения стекавшей по поверхности образца воды остаются белые пятна и полосы. Изучено влияние состава, технологии изготовления и условий хранения бетона на В. В частности, установлено, что бетоны низких марок (160—225), характеризующиеся сильной всасываемостью воды, менее склонны к В, чем бетоны высоких марок (300 и более). При пониженных т-рах (+5°) В более интенсивно, чем при высоких (+20°). Г. Копелянский

6К390. **Комплексное действие механического износа и механической агрессии на гидрофобизованный и обычный цементный камень.** Хигерович М. И., Орентлихер Л. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Стр-во и архитект.», 1960, № 2, 20—24.—Исследовалось, с применением специально разработанной методики, сопротивление различных цементов износу при одновременном действии водно-солевой агрессии. Использованные 3 клинкера характеризовались различным содержанием алита и четырехкальциевого алюмоферрита. В параллельных сериях помол клинкеров производился с добавлением 0,2% мылонафта или 0,1% олеиновой к-ты. В качестве агрессивных сред применялись искусств. морская вода, 5%-ный р-р $Na_2SO_4$ и 5%-ный р-р $MgSO_4$. Эталоном являлась чистая водопроводная вода. Было установлено, что гидрофобизация цементов разного хим.-минер. состава несколько улучшает их сопротивляемость механич. износу в водн. агрессивных средах. При изготовлении образцов с одинаковым В/Ц тонкомолотые цементы лучше, чем грубомолотые, противостоят комплексному воздействию износа и водн. коррозии. Е. Штейн

6К391. **Подводный бетон в современном гидротехническом строительстве.** Grün Wolfgang. Sperrbeton für moderne Wasserbauten. «Wasserwirtschaft», 1960, **50**, № 7, 169—176 (нем.).—Рассматривается влияние воды на бетон (Б). Указывается на необязательность применения цемента (Ц) слишком тонкого помола. Достаточная марка Ц 275. При наличии сульфатной агрессии и отсутствии сульфатостойких Ц необходимо применение возможно более плотного Б. Физ.-хим. влияние на Б проявляется в отложении кристаллов в капиллярах и порах Б и постепенном расшатывании его структуры, а также во вредном эффекте увеличения объема замерзающей воды. Воздействие на подводный Б физ.-мех. факторов наблюдается при нормальных производственных условиях редко. Отмечается возможное вредное влияние процесса кавитации и процесса испарения. Величина прочности Б не имеет решающего значения. Качество Б зависит не только от содержания Ц в $м^3$ Б; следует ограничивать расход Ц 400 $кг/м^3$ Б. Решающими факторами являются: плотность Б, высокое качество заполнителей и соблюдение при изготовлении основных норм технологии. Е. Штейн

6К392. **Автоматизация производства бетона, активизированного обработкой в бегунах.**— «Цзяньчжу, Jianzhu», 1960, № 11, 23—25 (кит.)

6К393. **Фракционирование заполнителей и проектирование состава массивного бетона в Новой Зеландии.** Slater W. M. Exponential grading of aggregates. «N. Z. Engng», 1960, **15**, № 7, 232—240 (англ.)

6К394. **О качестве бетона плотины Нисэ в Японии.** Хосода Кадзуо, Накадзава Нихито, Коя Кува. «Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete», 1960, № 160, 12—17 (японск.)

6К395. **Изучение свойств жароупорного бетона на бариево-алюминатной связке.** Будников П. П., Савельев В. Г. «Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева», 1959, вып. 27, 272—279.—Изучение свойств жароупорных бетонов на бариево-алюминатной связке показало, что они обладают рядом преимуществ перед жароупорными бетонами на связке из обычных кальциевых цементов. Жароупорные бетоны на бариевом глиноземистом цементе, содержащем минерал $BaO \cdot Al_2O_3$, по сравнению с обычными жароупорными бетонами на кальциевом глиноземистом цементе, обладают большей огнеупорностью, меньшим изменением прочности при нагреве, меньшим коэф. термич. расширения, а следовательно большей термостойкостью. В. Савельев

6К396. **Формула для определения коэффициента однородности бетона.** Марков Тодор. Една практична формула за определяне на коефициента на еднородността на бетона. «Техника» (Бълг.), 1960, **9**, № 5, 16—17 (болг.)

6К397. **Вопросы дозирования, смешения и транспортировки в производстве бетона.** Schulz H. E. Probleme der Dosierung des Mischens und des Transports bei der Betonaufbereitung. «Aufbereit.— Techn.», 1960, **1**, № 9, 388—394 (нем.; рез. англ., франц.)

6К398. **Новая установка для производства гравийно-песчаной смеси в Швейцарии.** Bättig Karl Neuzeitliche Kiesaufbereitungsanlage in der Schweiz. «Bauwirtschaft», 1960, **14**, № 43, 1007—1012 (нем.)

6К399. **К вопросу о допустимом содержании глинистых примесей в песках для растворов и бетонов** Бунаков А. Г. «Тр. Харьковск. ин-та инж. ж.-д. трансп.», 1960, вып. 39, 51—55.—Отмечается, что для прочных строительных р-ров и бетонов, состав растворной части которых $\geqslant$ 1 : 2,5, необходимо применять только чистые или специально обогащенные (промытые) пески. Для тощих р-ров состава < 1 : 2,5 и песчанистых бетонов могут употребляться некачественные пески при использовании вибрирования. Из резюме автора

6К400. **О сцеплении цементноторкретных и гипсосодержащих штукатурных растворов с различными видами бетонной поверхности.** Esenwein P., Pièce G. Ueber die Haftung von Zementspritzanwurf und gipshaltigen Verputzmörteln an verschiedenartigen Betonoberflächen. «Schweiz. Bauzeitung», 1960, **78**, № 33, 538—543 (нем.).—Исследованы причины отслаивания штукатурных р-ров, нанесенных на бетонную поверхность, а также средства, обеспечивающие хорошее сцепление (С). Установлено, что на С существенное влияние оказывает состояние поверхности бетона, зависящее, в свою очередь, от материала опалубки (испытывались деревянные, металлические и пластмассовые), характера ее смазки, а также от содержания в

р-ре диспергирующей добавки типа «плафонит». Предварительное высушивание бетона не оказывает влияния на С. Обработка поверхности бетона в-вами, растворяющими жиры, заметно не сказывается на С. Добавка «плафонит» не улучшает С штукатурного р-ра с бетоном, впитавшим смазку опалубки; лучшее действие добавки имело место при применении обычных строительных р-ров, чем чисто гипсовых. Г. Рояк

6К401. **Свойства и применение ячеистого бетона.** Tutegdžić Vlástimir. Supljikavi beton, njegove karakteristike i primena. «Bil. Saveza jugosl. lab. ispit. i istraž. mater. i konstr.», 1960, **3**, № 3, 5—9 (сербохорв.)

6К402. **Бетоны на пористых заполнителях с поризованным цементным камнем.** Попов Н. А., Киселев Д. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Стр-во и архитект.», 1960, № 4, 76—82.—Изучена возможность получения и испытаны свойства бетонов на пористых заполнителях: топливном шлаке, шлаковом аглопорите, шлаковой пемзе и керамзите с насыпным весом фракции 5—20 *мм* соответственно 600, 470, 750 и 350—450 *кг/м*³. В качестве вяжущего применялись портландцемент Воскресенского з-да марки 400 и известь-пушонка с активностью 50—60%, а также смешанные вяжущие с молотым и кварцевым песком, топливным шлаком и пылевидной золой уноса. В качестве газо- и пенообразователей применялись алюминиевая пудра и гидролизованная кровь. Установлено, что бетоны на пористых заполнителях с поризованным цементным камнем обладают рядом преимуществ по сравнению с легкими и ячеистыми бетонами: меньшим об. весом, повышенной подвижностью и удобоукладываемостью, меньшим расходом заполнителя, повышенной прочностью и морозостойкостью и меньшим расходом вяжущего, пониженными водопоглощением и усадкой. При применении керамзита с насыпным весом 300—350 *кГ/м*³ и цементнозольного смешанного вяжущего, используя пропарку, можно получить керамзитопенобетон с об. в. 700—750 *кг/м*³ при прочности на сжатие ~70 *кг/см*². М. Степанова

6К403. **Исследование оптимального режима автоклавной обработки пористых бетонов.** Spieß Erich. Untersuchungen über die zweckmäßigste Art der Autoklavhärtung von Porenbetonen. «Silikattechnik», 1960, **11**, № 7, 331—334 (нем.).—Исследовалось влияние автоклавной обработки (АО) при давл. 8, 12, 16 и 20 *ати* и длительности изотермич. прогрева (ИП) в 2, 4 и 8 час. на прочность и изменение объема изделий из пено- и газосиликата. Подъем и спуск пара происходили в течение 3 час. Испытания образцов различного вида и размера производились сразу по окончании АО, через 28 и 90 суток хранения на воздухе и после высушивания образцов до постоянного веса. Производилось также и определение величины усадки и разбухания. Рекомендуется уменьшение длительности ИП при давл. 8 *ати* с 8 до 4 час., что дает повышение прочности на ~15%. Увеличение давления с 8 до 16 и 20 *ати* не способствует при данной длительности ИП повышению прочности. Уменьшение длительности ИП при других величинах давления недопустимо, так как обусловливает значительное понижение прочности и развитие объемных напряжений. Г. Копелянский

6К404. **О теплопроводности легких бетонов, изготовляемых на пористых заполнителях.** Reinsdorf Siegfried. Über die Wärmeleitfähigkeit von Leichtbetonen aus porösen Zuschlagstoffen. «Silikattechnik», 1960, **11**, № 7, 312—318 (нем.).—Отмечается, что величины коэф. теплопроводности (λ) легких бетонов, приведенные в DIN № 4108 и взаимосвязанные с величиной об. веса, недостоверны, так как λ зависит не только от об. веса, но и от минералогич. состава и вида пористости. Было проведено большое кол-во определений λ легких бетонов, изготовленных на шлаковой пемзе, гранулированных доменных шлаках, топливных шлаках, известняковой щебенке и пр., и на смесях перечисленных заполнителей. Установлено, что λ бетонов на доменных и топливных шлаках значительно меньше, чем это указывается в DIN № 4108. В отношении остальных опробованных заполнителей накоплены эксперим. данные, позволяющие поставить вопрос об изменении расчетной величины λ и о строительстве зданий с более тонкими стенами. Е. Штейн

6К405. **Приготовление легких бетонов для крупных панелей и блоков на усовершенствованной смесительной машине.** Максимовский Н. П., Соколов Н. Г. «Строит. материалы», 1960, № 9, 11—13

6К406. **Уплотнение легких бетонных смесей на вибрационных столах.** Walz Kurt. Verdichten von Beton aus leichten Zuschlagstoffen auf Rütteltischen. «Beton», 1960, **10**, № 6, 268—270 (нем.).—Исследовалось влияние степени уплотнения на об. вес и прочность крупнопористого бетона на основе кирпичного щебня и природной пемзы. Бетонные образцы размером 10 × 25 × 20 *см* уплотнялись при частотах вибрирования 3000—7300 кол/мин, амплитудах колебаний 0,3—1,5 *мм* и ускорениях 2,5—18 *g* в течение 4 и 10 сек. Величина пригруза составляла 10 *кг*, что равно 40 *г/см*². Заполнители применялись однофракционные (7—15 *мм*) и двухфракционные (0—15 *мм* с содержанием 20, 30 и 50% фракции 0—7 *мм*). Об. вес бетона на основе двухфракционного кирпичного щебня (20% фракции 0—7 *мм* и 80% фракции 7—15 *мм*) при расходе 130 *кг* портланд-цемента на 1 *м*³ бетона составлял, в зависимости от режима уплотнения, 1250—1380 *кг/м*³ и предел прочности при сжатии — 33—82 *кг/см*². Об. вес и прочность увеличиваются с увеличением частоты или амплитуды колебаний. Интенсификация уплотнения путем увеличения частоты колебаний более эффективна, чем путем увеличения амплитуды колебаний, так как при этом равнопрочный бетон обладает меньшим об. весом. Е. Штейн

6К407. **Сланцы Восточного Казахстана — сырье для производства легких заполнителей.** Вершинина В. В. «Строит. материалы», 1960, № 10, 37

6К408. **Исследование процессов вспучивания глинистого сланца.** Lucke Karl Heinz. Untersuchungen über den Blähvorgang bei Tonschiefer. «Silikattechnik», 1960, **11**, № 7, 300—301 (нем.).—Указывается, что для обеспечения вспучивания глинистого сланца (ГС) необходимо наличие следующих условий: ГС должен содержать компоненты, выделяющие газ при их термич. разложении ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeS_2$, $Fe_2O_3$, магнетит и гидросиликаты); роль органич. примесей второстепенная. Тепловая обработка должна быть достаточно длительной, чтобы прогрелась сердцевина зерен. Крупность частиц ГС должна быть в пределах 8—25 *мм*. Тройная диаграмма: $SiO_2$ — $Al_2O_3$ — плавень не является в ряде случаев достаточной для суждения о пригодности ГС; большое влияние оказывает также величина отдельных минералов и их хим. состав. Т-ра пиропластич. состояния ГС находится в пределах 400—1200°. Г. Копелянский

6К409. **Лека (керамзит) — новый строительный материал.** Хорн Ханс. Лека — нов строителен материал. «Строителство». 1960, **7**, № 5, 27—30.—Приводится характеристика ряда вспучиваемых глин и излагаются основы технологии произ-ва строительных блоков, плит и других изделий на их основе. Я. Сатуновский

6К410. **Технология на новом керамзитовом заводе.** Hanke Hans. Die Technologie der neuen Blähtonwerke. «Silikattechnik», 1960, **11**, № 7, 302—304 (нем.).—Описание керамзитового з-да, построенного в г. Гримме (ГДР) и работающего по мокрому способу. Обжиг ведется во вращающейся печи длиной 18 *м* при внутреннем диаметре в 1,7 *м*. Длительность обжига 30 мин. Расход тепла равен 1300 *ккал/кг*. Печь может отапливаться газом, нефтью и угольной пылью; предпочти-

тельно применение пыли, обеспечивающей получение длинного факела. Е. Штейн

**6К411. Легкий заполнитель из основных огненно-жидких доменных шлаков.** Глик Л. Б., Эфрос Г. М. «Строит. материалы», 1959, № 4, 6—7.—Разработан и проверен ускоренный способ получения шлаковой пемзы из основных расплавленных доменных шлаков путем охлаждения их водно-воздушной смесью. В целях повышения прочности пемзы и одновременно уменьшения размера ее пор в расплавленный шлак вводилась колошниковая пыль (отходы доменных шлаков) в кол-ве 1, 0,5 и 0,2% от веса шлака. Вспучивание расплавленного шлака в течение 1,5 мин. сжатым воздухом (давл. до 1,5 *атм*) и 1 мин.— водой (давл. до 4 *атм*) позволяет получать шлаковую пемзу об. в. ~800 *кг/м*$^3$ и прочностью 30—40 *кг/см*$^2$. Описана опытно-промышленная установка для ускоренного получения пемзы из расплавленных шлаков. В. Савельев

**6К412. Технология агломерации зол.** Knaust Walter. Technologie der Aschensinterung. «Silikattechnik», 1960, **11**, № 7, 308—311 (нем.).—Рассматривается технология агломерации зол электростанций с целью получения заполнителя для легкого бетона. Золы, как и агломерируемые в металлургии руды, представляют собой силикатные соединения, поэтому их можно агломерировать спеканием (С). Ход С можно регулировать добавкой угля или кокса (6—12%). Еще не установлены требования по хим. составу для спекаемых зол, но известно, что основные золы имеют короткий интервал размягчения и частички не успевают соединяться. Содержание сульфатов >10% может привести к тому, что в агломерате останутся вредные для бетона соединения. Для нормального хода процесса обрабатываемая смесь должна быть газо- и воздухопроницаема, что зависит главным образом от гранулометрич. состава. Описывается технологич. оборудование и работа прямой и карусельной спекательных конвейерных установок, а также спекательной чаши периодич. действия. Приводятся данные о свойствах агломерата из золы и качестве легкого бетона. Е. Миропольская

**6К413. Получение легкого заполнителя методом формования шлаковых расплавов в пластичном состоянии.** Кириченко В. М. «Строит. материалы», 1960, № 6, 24—25.—Исследовалась возможность получения зерен легкого заполнителя наиболее эффективной формы, напр. гравиеподобной, путем формования вспученного расплава, находящегося еще в пластичном состоянии. Описана схема формования шлаковых заполнителей гравиеподобной формы. В. Савельев

**6К414. Производство строительных деталей из активизированного шлака.** Дин Мао-цин. «Цзяньчжу цайляо гунъе, Jianzhu cailiao gongye», 1960, № 9, 32—33, 34 (кит.).—Исходным сырьем для получения активизированного шлака служит гранулированный доменный шлак с размером частиц ~5 *мм*. После совместного помола гранулированного доменного шлака с возбудителями твердения (цементом, известью, гипсом и т. д.) и пластификатором получают смесь активизированного шлака, обладающую рядом положительных свойств. Прочность активизированного шлака на сжатие через 28 суток достигает 500—600 *кг/см*$^2$, а после запарки — 1000 *кг/см*$^2$. Суточная прочность на сжатие достигает 30—40% 28-дневной прочности, трещиноустойчивость, стойкость на истирание и водонепроницаемость изделий из активизированного шлака значительно выше, чем у изделий из обычного бетона. При получении активизированного шлака добавки вводятся в следующем кол-ве: цемента 10—15%, извести 3—5%. Если коэф. основности шлака равен 1,0—1,2, кол-во вводимого цемента и извести соответственно уменьшается до 7—10% и 1—3%. Кол-во вводимого гипса зависит от содержания в шлаке $Al_2O_3$ и не превышает 3—5%. В состав шлаковой смеси входит также $CaCl_2$ в кол-ве 0,5—2,0%. Вода добавляется из расчета 11—19%. Изделия из активизированного шлака формуются на вибрационных столах и пропариваются в камерах при т-ре 100° по режиму 4 + 18 + 4. В. Требухин

**6К415. Золобетон и зологазобетон.** Kromarek Ursula, Schlögl Alfred. Aschenbeton und Aschengasbeton. «Silikattechnik», 1960, **11**, № 7, 319—322 (нем.).—Рассматриваются два направления в использовании летучих зол тепловых электростанций: изготовление крупных стеновых блоков из золобетона (ЗБ) и стеновых панелей из зологазобетона (ЗГБ). В результате проведенных лабор. исследований даются оптимальные составы ЗБ и ЗГБ, а также рекомендации по смешиванию, формованию и режиму твердения изделий из ЗБ и ЗГБ. Описывается работа установки по произ-ву стеновых блоков из ЗБ и ее технико-экономич. показатели. Е. Миропольская

**6К416. Некоторые факторы, определяющие качество запаренных сланцезольных изделий.** Отсман Р. Э. «Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, **А**, № 166, 67—77.—Изучалось влияние дозировки вяжущего и воды затворения, а также зернового состава заполнителя на свойства запаренных изделий из сланцезольно-песчаных смесей. Вяжущее получалось путем гашения циклонной золы под давлением насыщ. пара. При полном гашении золы прочность изделий повышается, а разбухание их уменьшается. При постоянном В/В важно давать в смесь оптимальное кол-во вяжущего, повышенное кол-во его приводит к увеличению объемных разбуханий и ухудшению уплотняющих свойств смеси. Между прочностью и об. весом изделий существует линейная зависимость. Прочность изделий можно увеличить, применяя заполнитель с небольшим объемом пустот. Е. Миропольская

**6К417. Влияние некоторых технологических факторов на сцепление арматуры с термозитобетоном.** Яковлева Н. А. В сб. «Строит. материалы и конструкции». Сталино, 1959, 19—25

**6К418. Изготовление строительных деталей из железобетона поточным методом.** Schulze Walter, Müller Kurt. Herstellung von Bauelementen im Betonstrang. «Betonstein-Ztg», 1960, **26**, № 9, 394—397 (нем.; рез. англ., франц.).—Напряженно-армированные детали изготовляют по методу, при котором свежая бетонная масса укладывается 3 слоями (несущий, теплоизоляционный слой и штукатурное покрытие) и уплотняется вибрированием. И. Явин

**6К419. Некоторые результаты исследования цементогрунтовых составов как стенового материала в малоэтажном строительстве.** Тимофеев А. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Стр-во и архитект.», 1960, № 4, 161—169

**6К420. Закрепление грунтов методом смешения с цементом.** Örbom Björn. Cementstabilisering enligt verkblandningsmetoden. «Cement och betong», 1960, **35**, № 1, 16—26 (шведск.).—Отмечается, что закрепление грунтов для дорожных покрытий путем смешения с цементом дает хорошие результаты и не требует сложных механизмов. В. Данюшевский

**6К421. Исследование уплотнения горячих асфальтовых смесей стальными катками.** Schmidt R. J., Kari W. J., Bower H. C., Hein T. C. Behavior of hot asphaltic concrete under steel-wheel rollers. «Highway Res. Board Bull.» 1960, № 251, 18—35. Discuss. 36—37 (англ.)

**6К422. Однослойные или двухслойные асфальтобетонные покрытия?** Кононов В. Н. «Автомоб. дороги», 1960, № 8, 8—9

**6К423. Влияние кристаллохимических особенностей минеральных порошков на структурно-механические свойства битумо-минеральных материалов.** Рыбьева Т. Г. «Изв. высш. учебн. заведений. Стр-во и архитект.», 1960, № 3, 90—99.—На основе анализа кри-

таллохим. особенностей минер. порошков в асфальтовых материалах, в частности энергетич. активности их поверхности, даются некоторые практич. рекомендации по рациональному подбору составов битумо-минер. систем. В. Савельев

6К424. **Электросхемы автоматизации узлов асфальтобетонных заводов.** Кобезский И. А. «Автомоб. дороги», 1960, № 8, 26—27.—

6К425. **Влияние ложного схватывания цемента на водоотделение раствора.** Sulikowski Jerzy, Łabno Czesława. Wpływ fałszywego wiązania na wydzielanie wody przez zaprawę. «Cement. Wapno. Gips», 1960, 15, № 6, 161—165 (польск.; рез. русск., франц.).—Изучение свойств цементов, обладающих ложным схватыванием (ЛС), показало, что такие цементы характеризуются очень небольшим водоотделением. Настоящее исследование ставило задачей выяснить свойства р-ров, изготовленных из этих цементов. Были взяты 2 портланд-цемента марки «350» с различных з-дов. Оба цемента схватывались нормально, но после нагревания при 200° в течение 20 мин. приобрели свойство ЛС. Изготовленные из этих цементов р-ры испытывались на водоотделение с помощью прибора, рекомендуемого в американском стандарте ASTM С 243-58 Т. На величину водоотделения р-ра влияют многие факторы, как напр., хим. состав цемента, его физ. и хим. свойства, зерновой состав и уд. поверхность, характер продуктов гидратации и др. Поэтому опыты проводились в полностью идентичных условиях, чтобы, по возможности, исключить влияние этих факторов. Полученные результаты показали, что при прочих равных условиях у р-ра из портланд-цемента, характеризующегося свойством ЛС, процесс водоотделения замедляется, а кол-во выступившей на поверхности воды уменьшается. Б. Левман

6К426. **К определению состава раствора и бетона.** Gaede Kurt, Kirtschig Kurt. Zur nachträglichen Bestimmung der Zusammensetzung von Mörtel oder Beton. «Tonind.-Ztg», 1960, 84, № 17, 417—421 (нем.).—Изложение математич. способа определения состава р-ра и бетона на гравелисто-песчаной смеси. Г. Копелянский

6К427. **Новое в области асбестоцемента.** Stock G. Developments in the asbestoscement field. «Asbestos», 1960, 41, № 12, 8, 10, 12 (англ.).—Широкое применение при изготовлении асбестоцементных плиток и труб получил способ выдерживания изделий в спец. печах для ускорения схватывания. Продолжительность выдерживания плиток в таких печах 5 час. В Европе стали применять по примеру США и Австралии пропаривание асбестоцементных изделий. Образующаяся при этом волокнистая форма гидросиликата тоберморита служит как бы дополнительной арматурой, повышающей прочность изделий. При изготовлении напорных труб вместо хризотила успешно применяют так называемый «голубой асбест», длинные волокна которого обладают повышенной прочностью. Асбестоцементные трубы диам. > 40 *см*, армированные этими волокнами и подвергнутые пропариванию, выдерживают давление до 60 *ати*. Считают, что их можно будет применять для строительства нефтепроводов. Б. Левман

6К428. **Асбестоцемент для панельных конструкций и его деформативные свойства.** Пицкель Л. Н., Александрова Г. В. «Строит. материалы», 1960, № 9, 7—10

---

6К429. **Контроль и регулирование в цементной промышленности.** Шинк Г. (Междунар. федерация по автомат. упр. 1-й Междунар. конгресс по автомат. упр.). М., АН СССР, 1960, 14 стр., илл.

6К430. **Технология бетона в Польше и Чехословакии. Сборник статей. Часть 2.** Technológia betónu v Pol'sku a Československu. Sborník prác. 2. časť. Praha, Čs. Ved.-techn. spol. pre stavebníctvo, 1959, 345 s., il. (словацк.)

---

6К431. **Способ производства извести, свободной от серы.** Schapo Ludwig. Verfahren zur Herstellung von schwefelfreiem Kalk. Пат. ФРГ 1063952, 4.02.60.—При обжиге извести применяется кокс с добавкой CaO или $Ca(OH)_2$. При сгорании такого кокса в среде извести сера, содержавшаяся в коксе, остается в золе в связанном состоянии. Г. Копелянский

6К432. **Способ изготовления автоклавных силикатных изделий.** Геммерлинг Г. В., Бобров Б. С. Авт. св. СССР 131669, 10.09.60.—Предлагается способ изготовления автоклавных силикатных изделий с использованием в качестве вяжущего отвальных металлургич. легкораспадающихся шлаков, напр. феррохромовых. Для увеличения прочности изделий порошок шлака перед формованием подвергают предварительной автоклавной обработке в течение 6—8 час. при давл. 8 *атм* или 3—4 час. при 12 *атм*. При расходе запаренного шлака 30% можно получить силикатный кирпич марки 150, при расходе 20% — марки 100. М. Степанова

6К433. **Способ производства порошкообразного гидравлического вяжущего с высоким содержанием окиси магния.** Eliáš Mojmír. Způsob výroby práškové hydraulické maltoviny s vysokým obsahem kysličníku hořečnatého. Чехосл. пат. 92626, 15.11.59.—Сырьевую смесь с силикатным модулем 2,3—2.5 и глиноземным 0,8—0,5 размалывают до остатка на сите 4900 *отв/см²* не более 8%, на сите 900 *отв/см²* — не более 0,8%. Обжиг проводят в обычной шахтной или вращающейся печах при т-ре 1400°. Полученный клинкер быстро охлаждают водой. Т-ра клинкера должна быть ⩾ 600°. Охлажденный клинкер размалывают с гипсом до обычной дисперсности цемента. Я. Сатуновский

6К434. **Магнезитовая футеровка цементообжигательных вращающихся печей.** Ackermann Hugo. Magnesitauskleidung von Zementdrehrohröfen. [Didier-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 973298, 14.01.60.—В основную магнезитовую массу вводят перед формованием и обжигом добавки, способствующие образованию гарниссажа при эксплуатации печей. Такими добавками являются: кварцит, алюмосиликаты, силикаты магния, шамот и железосодержащие материалы. Зерна добавок в основном крупнее зерен магнезита и величина их колеблется от 2 до 8 *мм*. Содержание зерен магнезита величиной до 1 *мм* должно составлять по меньшей мере половину объема магнезита, а по весу — превышать половину веса магнезита. Г. Копелянский

6К435. **Способ нагревания шламовидных керамических масс, в частности сырого шлама для производства цемента во вращающихся печах с насадками.** Fritzsche Kurt. Způsob ohřívání kalovitých keramických hmot, zvláště surového kalu pro výrobu cementu v otočných bubnech s vestavbami. Чехосл. пат. 92212, 15.10.59.—Предложен способ нагревания сырьевой портланд-цементной смеси — шлама во вращающихся печах с керамич. теплообменниками. Способ отличается тем, что к шламу добавляется в небольших кол-вах цементный клинкер в виде порошка. Я. Сатуновский

6К436. **Способ производства кислотоупорной замазки для склеивания футеровочных плиток варочных котлов при варке сульфитной целлюлозы.** Macháček Čeněk, Křenek Zdeněk, Král Josef. Způsob výroby kyselinovzdorného tmelu k tmelení obkladových desek pro vyzdívání vařáků na sulfitovou celulosu. Чехосл. пат. 91288, 15.08.59.—Рекомендуется изготовлять кислотоупорную замазку для керамич. футеровочных плиток целлюлозно-варочных котлов следующего состава (в вес.%): ваграночный шлак 72—80, портланд-цемент 7—11, глет (PbO) 5—10, $Na_2SiF_6$ 1—3, асбест волокнистый 0,5—2. Молотый шлак (зерно — 0,1 *мм*) вместе с другими материалами смешивают и домалы-

вают в шаровой мельнице, а перед употреблением замешивают на Na-жидком стекле 45—48° Bé, с модулем 2,65—2,80, при соотношении (в вес. ч.): сухая смесь 2, жидкое стекло 1,1—1,2. Замазка хорошо скрепляет плитки между собой и приклеивает их к стальному корпусу. С. Глебов

6К437. **Звукоизоляционный материал.** Sucetti Glenn. Acoustical composition. Пат. США 2921862, 19.01.60.—Сухую смесь легких пористых заполнителей, бентонитовой глины и обожженного гипса затворяют водой до консистенции р-ра. К смеси добавляют лаурил-сульфаты натрия или калия, содержащиеся в сосновой смоле и обладающие способностью образовывать в р-ре воздушные поры, тесно переплетающиеся между собой. Эти поры придают р-ру повышенную звуконепроницаемость. В качестве легкого заполнителя можно использовать вермикулит. Состав компонентов: вермикулит 1,7—1,8 *м*³, бентонитовая глина 23—45 *кг*, обожженный гипс 90—135 *кг*, поверхностноактивная добавка 2,7—4,5 *кг*. Б. Левман

6К438. **Способ изготовления блоков и строите[льных] деталей.** Sochurek Jan, Sláma Stanisla[v], Syrový Václav. Způsob výroby tvárnic a stavební[ch] dílců. Чехосл. пат. 92445, 15.10.59.—Способ изготовл[е]ния блоков и строительных деталей отличается те[м], что в качестве сырья используются отбросные шла[ки] вращающихся печей для прямого восстановления [...] из руд, до сих пор идущие исключительно в отва[л]. В качестве пластификатора и активизатора к шлака[м] добавляют обожженную или гидравлич. CaO. Приме[р]ная шихта (в вес. ч.): шлака 5, смеси (3—15 вес.[%] CaO + 85—97 вес.% портланд-цемента) 1. После схв[а]тывания на воздухе (лучше после пропарки) блок[и] имеют об. в. 1,45 *т/м*³ и $\sigma_{сж}$ ~48 *кг/см*². С. Глебо[в]

---

**См. также:** Новое определение кристаллич. структу[ры] трикальцийсиликата 6Б198. Коррозия строительны[х] конструкций на калийном комбинате 6И211. Битум[ы] 6М218—6М221. Способ смещения дорожного битума [с] наполнителем 6М323

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ
## VI

Рефераты 6Л1—6Л576 | № 6 | 25 марта 1961 г.


## Л. ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

### ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *Т. В. Кострома, З. Н. Нудельман, С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

6Л1. **Перспективы развития химической промышленности в Восточной Сибири.** Костандов Л. А. В сб. «Развитие производит. сил Вост. Сибири. Хим. пром-сть», М., АН СССР, 1960, 7—15

6Л2. **Реакции окисления в промышленном органическом синтезе.** Oda R. «Кагакуког̈ё, Chem. Ind. Japan)», 1960, 11, № 6, 537—540 (японск.)

6Л3. **Восстановление олефинов в насыщенные углеводороды в условиях реакции оксосинтеза.** Марко Масло. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 9, 19—20.—Циклогексен, разбавленный 30%-ным толуолом, гидрировался при 200° и парц. давлении $H_2$ 80—100 *ат* в присутствии катализатора — дикобальткарбонила. На основании результатов опыта, проведенного с газовой смесью $H_2 + 2CO$ с катализатором $Co_2(CO)_8$ при суммарном давл. 300 *ат*, дается заключение, что восстановление олефина катализируется только карбонилами Co. А. Некрасов

6Л4. **Пропилен в Канаде.** —. Propylene is ready for the big jump. «Canad. Chem. Process.», 1960, 44, № 8, 40—41 (англ.).—Объем произ-ва пропилена (I) в Канаде исчисляется в ~450 000 *т*, из них только ~7% расходуется на нефтехим. синтез, 80% потребляется для получения полимерного газолина и 13% используется в качестве топлива на нефтеперерабатывающих з-дах. Ставится вопрос о более широком использовании I для произ-ва различных нефтехим. продуктов: полипропилена, акрилонитрила, окиси пропилена, полимеров на его основе и др. Л. Песин

6Л5. **Определение дивинила хроматографическим методом.** Колобихин В. А. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 7, 814—815.—Для определения дивинила (I) в бутилендивинильных смесях и в дивиниле-концентрате применен метод термохроматографии с использованием в качестве газа-носителя $CO_2$. Сорбент $Al_2O_3$ (ТУ МХП 2968—54) зернением 0,01—0,1 *мм* помещают в колонку длиной 420 *мм* и диам. 20 *мм* (характеристич. т-ры десорбции: бутан 70, бутилен 90 и I 110°). Относительная ошибка определения I 2,5%. При этом полимеризации I не происходит. В. Колобихин

6Л6. **Изучение частичного сжигания в кипящем слое.** Yagi Sakae, Kunii Daizo, Iwata Yoshitoshi. «Сого сикэнсё нэмпо, Annual Rept Engng Res. Inst. Fac. Engng Univ. Tokyo», 1960 18, № 2, 100—103 (японск.; рез. англ.).—При получении $C_2H_4$ частичным сжиганием $CH_4$ образующийся крекинг-газ охлаждают в псевдоожиженном слое твердых частиц. М. Долгая

6Л7. **Производство хлорметанов.** Johnson Paul R., Parsons James L., Roberts John B. Making chloromethanes. «Industr. and Engng Chem.», 1959, 51, № 4, 499—506 (англ.).

6Л8. **О новых методах получения основных хлорорганических полупродуктов алифатического ряда.** Чопоров Я. Н. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 2(14), 12—20.—Обзор новых промышленных методов и опубликованных работ, касающихся получения $CHCl_3$, $CCl_4$, $C_2H_3Cl$, $C_2HCl_3$ и $C_2Cl_4$. А. Мышкин

6Л9. **Получение алкилсульфатов реакцией серной кислоты с α-олефинами.** Butcher K. L., Nickson G. M. The sulphation reaction between aqueous sulphuric acid and α-olefins. «J. Appl. Chem.», 1960, 10, № 2, 65—73 (англ.).—При взаимодействии избытка конц. $H_2SO_4$ с α-олефинами ($C_6$—$C_{10}$) при обычных т-рах получают вторичные алкилсульфаты и соответствующие спирты. Алкилсульфаты определяют титрованием реакционной смеси каустич. содой после тщательной промывки смесей водой. Выходы даны в мол. %. Р-цию проводят с 4—7,5-кратным избытком к-ты при скорости мешалки 2800 об/мин. При р-ции 2,04 *г* гексена-1 (I) с 12,15 *г* 85,65%-ной $H_2SO_4$ при 20° через 1,25 мин. получают максим. выход гексилсульфата (II) 79,9%, после чего в результате гидролиза II и полимеризации выход II падает и через 2880 мин. составляет всего 0,11%. При р-ции I с 76—79%-ной $H_2SO_4$ при 0—25° через несколько минут выход II достигает 67—89%, после чего падает до равновесного значения 28—65%. Показано, что увеличению выходов алкилсульфатов способствует увеличение отношения $H_2SO_4$ : олефин, понижение т-ры р-ции и увеличение скорости перемешивания (при 5600 об/мин. максим. выход II 92,1%). Скорость р-ции уменьшается при увеличении числа атомов C олефинов (от 6 до 10). Определены константы скорости р-ций образования алкилсульфатов из олефинов и спиртов и р-ций гидролиза алкилсульфатов для I, гептена-1, октена-1 и децена-1. Для этих же р-ций определены энергии активации и факторы столкновения (для I, $C_7H_{14}$ и $C_8H_{16}$). А. Мышкин

6Л10. **Синтез метанола на цинкохромовом катализаторе при пониженных концентрациях окиси углерода в контактном газе.** Макаров И. А. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 6, 17—24.—Излага-

ются результаты наблюдений и исследований, проведенных на промышленной установке по синтезу $CH_3OH$ с 1954 г. Показано, что при содержании в циркуляционном газе CO в пределах ~6% Zn-Cr-катализатор сохраняет активность в течение 2 и более лет. Повышение соотношения $H_2$ : CO способствует подавлению побочных и вторичных р-ций, температурный режим в зоне катализа устойчив, отсутствует карбонильная коррозия аппаратуры, изготовленной из слаболегированной стали. Библ. 8 назв. Г. Марголина

6Л11. **Хлоргидроксилирование газообразных олефинов.** Myszkowski Jerzy. Chlorohydroksylowanie olefin gazowych. «Wiadom. chem.», 1959, 13, № 9, 497—508 (польск.; рез. англ.).—На примере $C_2H_4$ обсуждается механизм образования хлоргидринов под действием HClO. Дается обзор существующих технологич. методов получения хлоргидринов и основных направлений их использования. Из резюме автора

6Л12. **Общие сведения об окисях алкилена, в частности окиси этилена и пропилена.** Sakuyama S. «Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan)», 1960, 11, № 6, 552—557 (японск.).—Обзор. Библ. 34 назв. Г. Д.

6Л13. **Производство и применение окиси этилена.** Sakuyama Shigeru. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists' Soc.», 1959, 8, № 8, 350—355 (японск.).—Обзорная статья. Библ. 13 назв. Г. Д.

6Л14. **Определение содержания ацеталя *бис*-(β-хлорэтил)-формальдегида в техническом продукте.** Hetnarska Krystyna, Piotrowski Stanisław. Oznaczanie procentowości technicznego acetalu bis (β-chloroetylo)-formaldehydu. «Chem. analit. (Polska)», 1959, 4, № 5-6, 909—913 (польск.; рез. англ.). Содержание ацеталя *бис*-(β-хлорэтил)-формальдегида в технич. продукте определяют по разнице между общим содержанием Cl, определяемым с помощью Na по методу Степанова, и Cl хлоргидрина, полученного после гидролиза с помощью водн. KOH. При определении хлоргидрина вводится найденная экспериментально поправка 0,7%, учитывая растворимость ацеталя в воде. Средняя ошибка определений ±0,4%. А. Мышкин

6Л15. **Изучение кинетики этерификации муравьиной кислоты этанолом.** Konaka Ryusei, Takahashi Tetsuo. A study of reaction rates esterification of formic acid with ethanol. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 2, 125—130 (англ.).—Изучена кинетика этерификации HCOOH и спирта в присутствии $H_2SO_4$. Определены кинетич. ур-ния р-ций с молярным соотношением спирт : HCOOH = 35, 5—12 и 1—5. Опыты проводили периодич. и непрерывными методами в стеклянной колбе, а также на опытной установке (непрерывно) при соотношении спирт : к-та = 1—5. Подтверждено, что указанная р-ция является р-цией 2-го порядка, однако изменением соотношения спирта и к-ты порядок может быть изменен. А. Мышкин

6Л16. **Новые методы производства силиконовых мономеров.** Rościszewski Paweł. Nowe metody produkcji monomerów silikonowych. «Tworzywa. Guma. Lakiery», 1960, 5, № 1-2, 16—19 (польск.; рез. русск., англ.).—Обзор работ по новому методу синтеза кремнийорганич. мономеров путем присоединения (замещения) ненасыщ. углеводородов к связи Si—H хлорсиланов. Библ. 26 назв. А. Мышкин

6Л17. **Синтез циклогексанона и циклогексанола из бензола через циклогексан. III. Гидрирование бензола в циклогексан.** Synteza cykloheksanonu i cykloheksanolu z benzenu przez cykloheksan. III. Badania nad uwodornieniem benzenu do cykloheksanu. Ciborowski Stanisław. «Przem. chem.», 1960, 39, № 4, 228—231 (польск.; рез. русск., англ.).—Проведены опыты гидрогенизации $C_6H_6$ (I) в циклогексан (II) при атмосферном и повышенном давлении (20—25 *ат*). Опыты без давления проводились путем непрерывного пропускания смеси $H_2$ и паров I через слой катализатора (КТ), помещенного в трубку, обогреваему электропечью. Активность КТ $Ni/Al_2O_3$, полученно насыщением активной $Al_2O_3$ водн. р-ром $Ni(NO_3)_2$ с п следующим разложением при 450° и восстановлени $H_2$ при 400°, оказалась слишком малой. Пропуская ч рез 200—400 *мл* Co-Th-КТ, используемого для синте Фишера — Тропша и восстановленного при ~450°, 1 I на 1 *л* КТ в 1 час при 100°, получили 100%-ну конверсию I в II, однако активность КТ падала у через несколько десятков часов работы. 100%-ная ко версия I в II получена при ≥ 55° при пропускан 7,2 *мл* I в 1 час через 15 *мл* $Ni/Al_2O_3$, полученно совместным осаждением $Ni(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ с посл дующим восстановлением. Расход последнего К ~0,1% от кол-ва получаемого II. Опыты под давл нием проводили в стальной трубке с обогревательно рубашкой. В качестве обогревателя использовали к пящий циклогексанол (160°). При 25 *ат*, 10%-ном и бытке $H_2$ и скорости подачи I 0,1 *кг* на 1 *кг* КТ в 1 ч получен II с выходом 106—107% (на I). Часть II с РЖХим, 1960, № 24, 97520. А. Мышки

6Л18. **Термическая ароматизация бутадиена-1,** Gil-Av Emanuel, Shabtai Josef, Steck Fritz. Study of thermal aromatization of 1,3-butadien «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 1, 98—1 (англ.).—Изучена термич. ароматизация бутадиена-1 (I). Через трубку из нержавеющей стали (длина 80 с диам. 3,5 *см*), заполненную кольцами Рашига, п 550° пропускают I со скоростью, обеспечивающей вр мя контакта 2,9 сек. Получают 60,5% жидкого проду та, 5,1% газа, 34,7% непрореагировавшего I и 2,7% Жидкий продукт разделяют хроматографически на с ликагеле в колонке длиной 300 *см* и диам. 1,5 *см*, п лучая 44,4% алкилциклогексенов и несопряженн диенов, 26,3% сопряженных диенов и 29,3% аромат углеводородов (АУ) с примесью диенов. Полученн фракции перегоняют на колонке Подбельняка (и Тодда), стабилизируя диены гидрохиноном. Выделе 33 индивидуальных компонента, которые идентиф цируют путем гидрирования и ИК-и УФ-спектрально анализа (приведены выходы в *г*, т. кип. и $n^{20}D$). Пре ставлены кривые перегонки 1-й фракции и кривые з висимости образования циклич. димеров I и А $C_6$—$C_8$ от времени контакта. При 700° и времени ко такта 2,7 сек. конверсия I (в мол.%) в жидкий пр дукт 64,9, в газ 24,6 и в C 10,5. Получают (в мол.% прореагировавшего I): $C_6H_6$ 11,71, $C_6H_5CH_3$ 7,22, $C_6H$ $C_2H_5$ 1,31, стирола 2,81, *о*-, *м*- и *п*-ксилолов 0,56, 0,5 0,53, алкилбензолов $C_9$ и $C_{10}$ 0,59 и 0,19, полицикли АУ 14,85 и неидентифицированного продукта 7,8. Пр времени контакта 15,2 сек. получают 59,5% жидкост 26,3% газа и 14,2% C. Проведены опыты ароматиз ции 4-винилциклогексена при 550°. На основе пол ченных данных предложен механизм ароматизаци А. Мышки

6Л19. **Изомеризация и разделение ксилолов.** Дел В. И., Раскина Л. С., Марцинкевич Л. Э., Ар темьева Л. Н. «Кокс и химия», 1960, № 8, 44—46. Предложенной схемой предусматривается подача те нич. ксилола на предварительную ректификацию, г ксилол отделяется от более легких и более тяжел погонов, затем на тонкую ректификацию, где прои ходит отделение *о*-ксилола от смеси *п*- и *м*-ксилоло Мета- и пара-изомеры разделяют вымораживани при —50°, получают 18% *п*-ксилола (содержание фильтрате составляет 1,6—1,8%), остаток адсорбиру на активированном угле марки «БАУ». Для увели ния выхода *п*-ксилола целесообразно *о*- и *м*-ксило изомеризовать при 450° и скорости подачи сыр 0,6 $час^{-1}$. Увеличению выхода *п*-изомера способству ввод в зону р-ции с сырьем углеводородных газо однако ввиду разной чувствительности к введен газов *о*- и *м*-ксилола необходимо производить их из меризацию раздельно. М. 

**6Л20. Получение фенола прямым окислением бензола.** Lemetre Giacomo, Caprara Giuseppe. Fenolo per ossidazione diretta del benzolo. «Ann. chimica», 1960, 50, № 1-2, 83—98 (итал.).—Исследован процесс прямого окисления $C_6H_6$ в $C_6H_5OH$ (I) и изучено влияние на ход р-ции т-ры, времени контакта, соотношения воздух : $C_6H_6$, наличия добавок ($CH_3COOH$, $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$, спирта), соотношения спирт : $C_6H_6$, каталитич. действия $CH_3OH$, $CH_3OH + SeO_2$, $H_2S$, пентена + гексена, пентена + $SeO_2$. Работая в кварцевом реакторе (700 × 20 *мм*) при нормальном давлении и т-ре ~650°, можно повысить конверсию $C_6H_6$ и выход I добавлением алифатич. спиртов и олефинов, а также небольших кол-в $SO_2$, $H_2S$, $SeO_2$. Добавление спиртов и олефинов снижает т-ру р-ции, соединения серы благоприятно влияют только на конверсию и выход, добавка небольшого кол-ва $SeO_2$ к спиртам существенно снижает образование конденсированных продуктов (дифенила) в ходе окисления. Влияние указанных добавок, по-видимому, заключается в активировании $O_2$, находящегося в газовой фазе (образование перекисей, гидроперекисей и продуктов их распада), 21,536 *кг* $C_6H_6$ 4-кратно пропускают через трубку (за 1 цикл пропускают 6,317 *кг* $C_6H_6$) при соотношении воздух : $C_6H_6 = 2$, времени контакта 0,75 сек., средней т-ре 650° и добавке 1% $CH_3OH$ и 1% $SeO_2$. Через 147,45 час. конверсия I составляет 3,5%, выход I 59% и отношение I к нефенольным продуктам 6,08. При конверсии 1,5% выход I достигает 80%, при конверсии 7% выход I 50%. В работе приведен обзор литературы по окислению $C_6H_6$ в $C_6H_5OH$ (45 ссылок).
В. Беликов

**6Л21. Новый метод анализа фенолятов натрия.** Груздева Н. А., Хохлова Л. А. «Кокс и химия», 1960, № 8, 48—52.—Описан новый и точный метод определения свободной щелочи, фенолов и карбонатов в фенолятах. Точность анализа для свободной щелочи 0,15%, для фенола 0,5%, для карбоната 0,2%, при этом время произ-ва анализа сокращается с 4 час. до 30 мин., благодаря одновременному определению из одной навески трех компонентов.
М. Ц.

**6Л22. Пирокатехин — неиспользованное отечественное химическое сырье.** Tengler S., Wiszniowski K. Pirokatechina — niewykorzystany krajowy surowiec chemiczny. «Chemik», 1960, **13**, № 3, 117—121 (польск.).—Описан ряд физич. и химич. свойств пирокатехина и области его применения. Предложено организовать произ-во пирокатехина из продуктов полукоксования бурого и каменного углей. Библ. 26 назв.
А. Мышкин

**6Л23. Алкилфенолы для синтетических смол, растворимых в масле. I. Алкилирование фенола *н*-бутиловым спиртом. II. Алкилирование фенолов изоамиловым спиртом.** Nanu I., Manoviciu I. Alchil-fenoli pentru răşinu sintetice solubile în ulei. I. Alchilarea fenolului cu alcool n-butilic. II. Alchilarea fenolului cu acool i-amilic. Bul. ştiint. şi tehn. Inst. politechn. Timişoara, 1958, **3**, 217—227. Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1958, **5**, № 1-2, 145—160 (рум.; рез. русск., франц.).—*I.* Алкилирование $C_6H_5OH$ проводят *н*-бутиловым спиртом (I) в присутствии катализатора $ZnCl_2$ при соотношении $C_6H_5OH : I : ZnCl_2 = 1 : 1 : 3$ и одновременном удалении из реакционной смеси (РС) воды в виде азеотропа с I и непрерывном возвращении I в РС. $ZnCl_2$ может использоваться в 10 опытах. Смесь $C_6H_5OH$, I и $ZnCl_2$ перемешивают и нагревают (180) при одновременной отгонке азеотропа вода + I, через 30 мин. после того, как РС помутнеет нагревание прекращают, охлаждают и отделяют $ZnCl_2$. Продукт р-ции перегоняют, монобутилфенолы (220—250°) обрабатывают 20%-ной NaOH и 10%-ной $H_2SO_4$, промывают и конденсируют с $CH_2O$, получают маслорастворимую смолу. Библ. 41 назв. *II.* Показано, что алкилирование $C_6H_5OH$ изоамиловым спиртом в присутствии $ZnCl_2$ проходит удовлетворительно при 180° при непрерывном удалении воды и при соотношении $ZnCl_2 : C_6H_5OH = 1 : 1—3 : 1$. Со спиртами сивушного масла алкилирование идет хуже. Библ. 29 назв.
Л. Песин

**6Л24. Скорость реакции окисления замещенных стиролов надкислотами.** Ishii Yoshio, Inamoto Yoshihiko. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 5, 765—768, A40 (японск.; рез. англ.).—Скорость эпоксидирования стирола, *м*-нитро-, *м*- и *п*-метокси-, метил- и хлорстиролов надбензойной к-той (I) в среде $C_6H_6$ при 20, 30 и 40° определяют йодометрически по уменьшению кол-ва I. Найдено (по константам скорости), что р-ция электрофильна и константы скорости эпоксидирования *м*-изомеров соответствуют, а *п*-изомеров отклоняются от ур-ния Гаммета.
М. Долгая

**6Л25. Терефталевая кислота и методы ее получения.—.** Terephthalic — where do we start? «Canad. Chem. Process.», 1960, **44**, № 8, 50—51 (англ.).—Обсуждают перспективы увеличения на 4 530 000 *кг* произ-ва в хим. пром-сти Канады терефталевой к-ты (I), получаемой окислением *п*-ксилола (метод А) или изомеризацией фталата и бензоата К (метод Б). В США методом А в настоящее время производят 40 000 *т* I (в 1965 г. будут производить 56 000—68 000 *т* I) и ее диметиловый эфир используют для получения полиэфирных волокон и пластификаторов.
И. Долгий

**6Л26. Окисление водорастворимых кислот, полученных окислением каменного угля перманганатом калия в щелочном растворе.** Tsutsui Takahiro. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 5, 756—760, A40 (японск.; рез. англ.).—Полученные окислением каменного угля водорастворимые к-ты окисляют щел. р-ром $KMnO_4$. Выделяют фталевую, терефталевую, тримеллитовую, гемимеллитовую, меллофановую и пиромеллитовую к-ты.
М. Долгая

**6Л27. К вопросу о бензоилировании нафталина.** Reichel I., Vîlceanu R. Contribuţii la benzoilarea naftalenului. «Rev. chim. (RPR)», 1960, **11**, № 4, 206—207 (рум.).—Разработан новый метод получения α-бензоилнафталина (I) р-цией $C_6H_5COCl$ и нафталина в отсутствие катализатора при повышенной т-ре. В статье приведено подробное описание метода синтеза I, т. пл. 70°, с выходом 72% в среде $CS_2$ (β-изомер отсутствует). При проведении р-ции в среде $CH_3NO_2$ при 0° образуется 20% I, 56% β-изомера и 20% неразделяющейся смеси. Описана также р-ция интрамолекулярной конденсации в присутствии $AlCl_3$ при 150° с образованием бензатрона, выход 80%, т. пл. 171°. Библ. 6 назв.
Н. Кириченко

**6Л28. Соли фенилнафтилдитиокарбаминовой кислоты.** Kahl Władysław, Rojek Zofia. Sole kwasu fenylo-naftylo-dwutiokarbaminowego. «Acta polon. pharmac.», 1960, **17**, № 1, 93—98 (польск.; рез. русск., англ.).—Синтезировали и изучали фенилнафтилдитиокарбаминовую к-ту (I) и ее соли. I очень нестойка, Zn, Cu, Ni и Al-соли I — прочные соединения. Нафтил не влияет на устойчивость дитиокарбаминовой к-ты. Изучение возможности применения солей I для колориметрич. определения металлов показало, что соли I непригодны для этой цели. Приведены сравнительные результаты абсорбции света для Cu-солей различных производных дитиокарбаминовой к-ты. Соли I являются очень слабыми ускорителями вулканизации.
Из резюме авторов

**6Л29. Гидрирование в жидкой фазе фурфурола до фурфурилового спирта с катализатором на основе меди и окиси хрома.** Scipioni Andrea. Idrogenazione del furfurolo ad alcol furfurilico con catalizzatore a base di ossido di rame ed ossido di cromo in fase fluida. «Atti. Ist. veneto sci., lettere ed arti. Cl. sci. mat. e

natur.», 1958, 116, 113—122 (итал.).—Исследована р-ция гидрирования фурфурола (I) в фурфуриловый спирт (II) на неподвижном или подвижном катализаторе (КТ) Адкинса. В первом случае р-цию из-за большой чувствительности КТ, применяемого в виде таблеток, проводят при низкой т-ре, небольшом времени контакта (ВК) и постепенно возрастающем соотношении $H_2$ : I. Во втором случае применяют КТ в виде порошка и р-цию проводят при более высокой т-ре, длительном ВК и меньшем соотношении $H_2$ : I, выход II в этом случае почти количественный. М. Нагорский

6Л30. **Окисление 2-метил-5-этилпиридина в изоцинхомероновую кислоту.** Kato Tokio, Tsunoda Yashugoro. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 7, 1278, A 69 (японск.; рез. англ.).—При окислении 2-метил-5-этилпиридина в изоцинхомероновую к-ту добавление избытка $O_2$ к $Cu(NO_3)_2$ снижает кол-во используемого в р-ции $Cu(NO_3)_2$ в 10 раз. М. Д.

6Л31. **Восстановление гексадекахлорфталоцианина меди.** Shigemitsu Masahiro. Reduction of copper hexadecachlorophthalocyanine. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1959, 32, № 6, 544—547 (англ.).—С целью изучения механизма восстановления гексадекахлорфталоцианина меди (I), проведены опыты по восстановлению I, а также окислению, переосаждению и нагреванию восстановленного продукта. Изменения цвета, наблюдавшиеся при этом, изучали по кривым отражения, ИК-спектрам и рентгенограммам. Б. Ш.

---

6Л32. **Органическая химическая технология. Том I.** Glavaš Andrija, Kolbah Dragutin. Organska kemijska tehnologija. I. dio. Zagreb, «Skripta», 1959, 103 s., il. (сербо-хорв.)

---

6Л33. **Способ получения этилена путем каталитической дегидратации спирта.** Hellin M., Coussemant F. Procédé de fabrication de l'éthylène par déshydratation catalytique de l'alcool éthylique. [Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants]. Франц. пат. 1216236, 22.04.60.—Этилен 100%-ной чистоты получают дегидратацией спирта при 210—300° (лучше 220—260°) в присутствии катализатора $H_3PO_4$. В реактор, содержащий 330 *г* безводн. $H_3PO_4$, при 196° пропускают ток очищ. спирта со скоростью 0,33 *мл/мин* и получают ~75 *мл/мин* газообразного $C_2H_4$ и 0,05 *мл/мин* жидкого эфира (степень превращения спирта 76%). И. Берлин

6Л34. **Получение изопрена.** Heinemann Heinz, Milliken Thomas Henry, Jr, Stevenson Donald Herbert. Preparation of isoprene. [Houndry Process Corp.]. Пат. США 2900429, 18.08.59.—Изопрен (I) получают следующим образом: смесь ациклич. $C_5$-углеводородов дегидрируют в присутствии $Cr_2O_3$ на $Al_2O_3$ (20% $Cr_2O_3$) при 538—539° и 25—175 *мм* рт. ст. со скоростью пропускания 0,7—2 объема в 1 час на 1 объем катализатора. Из продукта дегидрирования выделяют I, остаток гидрируют до моноолефинов при 191—246° (210—227°) и давл. 1,4—7 *ат* (2,8—4,2 *ат*) в присутствии сульфида Ni на $Al_2O_3$ (5—20% Ni), сульфида W на $Al_2O_3$, двойного сульфида Ni и W на $Al_2O_3$ или сульфида Mo на $Al_2O_3$. Селективное гидрирование можно вести также в присутствии восстановленного Ni- или Cu-катализатора (см. пат. США 1982536). Получаемые олефины (в основном пентен-1 и пентен-2) изомеризуют в изоолефины при ~427° и в присутствии активированной $Al_2O_3$ или алюмосиликатов (скорость пропускания 2—4 объема в 1 час на 1 объем катализатора). Изопентены (как таковые или в смеси с исходными углеводородами $C_5$) вновь направляют на дегидрирование. Приведена технологич. схема процесса. Для синтеза используют смесь (в вес.%) 26,4 пентанов (13,2 *н*-пентана и 13,2 изопентанов) и 73,6 рециклизованных углеводородов $C_5$ (19 *н*-пентана, 19 изопентанов, 17,7 *н*- и 17,9 изопентенов). Смесь пропускают со скоростью 1 объем в 1 час на 1 объем катализатора через реакционную зону, содержащую стандартный катализатор дегидрирования ($Cr_2O_3$ на $Al_2O_3$). Т-ра р-ции 566°, давл. 125 *мм* рт. ст. Продукт р-ции направляют в разделительную зону, из которой выходят три фракции [фракция А углеводороды $C_4$ (8,2 вес.%), фракция Б пентадиены (30,3 вес.%), фракция В 38 вес.% пентанов и 21,5 вес.% пентенов]. Фракцию В подвергают дистилляции и получают 15,6 вес.% I и в остатке ~14,7 вес.% (в основном пиперилен). Последний остаток подвергают селективному гидрированию при 216° и 3,5 *ат* в присутствии сульфида Ni (10%) на $Al_2O_3$ (скорость подачи 3 объема в 1 час на 1 объем катализатора, соотношение пиперилен : $H_2$ ~1 : 3). Получают продукт (в основном 1- и 2-пентены), который затем изомеризуют при 427° в присутствии алюмосиликатного катализатора крекинга (скорость пропускания 2 объема в 1 час на 1 объем катализатора). Продукт изомеризации (~14,5 вес.%) содержит 7,5 вес.% изопентена, ~7,0 вес.% *н*-пентана и ~1,5 вес.% углеводородов, отличных от $C_5$. После отделения последних остаток присоединяют к полученной, как указано выше, фракции В и смесь вновь направляют на дегидрирование. В результате превращений синтезируют 59 вес.% I (на исходное сырье). Дан пример получения I в других условиях. Н. Маторина

6Л35. **Способ приготовления многокомпонентных катализаторов для синтеза бутадиена из этанола.** Kovařík Bohuslav. Způsob přípravy vícesložkových katalysátorů pro synthesu butadienu z ethanolu. Чехосл. пат. 88569, 15.02.59.—Для синтеза бутадиена (I) из спирта используют катализаторы (КТ), содержащие в качестве основных компонентов $SiO_2$ и соединения элементов II, III и VIII групп периодической системы, которые при нагревании дают соответствующие окислы. КТ употребляются в виде водн. дисперсии, пасты или в плотной консистенции, полученной после гидротермич. обработки. КТ, приготовленный из $Mg(OH)_2$ и силикагеля с небольшим кол-вом примесей, сушат, подвергают в течение 12 час. гидротермич. обработке в автоклаве при 230° и вновь сушат. 1000 *мл* полученного КТ загружают в трубку с диам. 40 *мм* и длиной 1 *м* и активируют при 530—550°. Через слой КТ пропускают 350 *мл* 85%-ного спирта. При 380° конверсия в I и выход I 43 и 76%, при 390° 48,4 и 76,3%, при 400° 55,4 и 73,2%. При рециркуляции образующегося эфира выход I повышается на 2%. При использовании КТ такого же состава без гидротермич. обработки конверсия и выход I при 400° 40 и 68—70%. Гидротермич. обработку можно проводить под давлением инертного газа до 100 *ати*. А. Мышкин

6Л36. **Гидрирование ацетилена.** Andersen Holger C., Haley Alfred J., Jr. Hydrogenation of acetylene. [Engelhard Industries, Inc.]. Пат. США 2909578, 20.10.59.—При получении $C_2H_4$ путем пиролиза насыщ. углеводородов образуются смеси, содержащие некоторое кол-во $C_2H_2$. Для удаления последнего предложен метод селективного гидрирования смеси имеющимся в ней $H_2$ в присутствии 0,00001—0,0014% (лучше 0,0001%) Pd на активной $Al_2O_3$. Р-ции протекают при 0—250° и 0—35 *ат*. Скорость пропускания газовой смеси 1000—20000 стандартных объемов в 1 час (на 1 объем катализатора). Катализатор регенерируют путем нагревания на воздухе при 350—550°. Смесь, содержащую (в об.%) 0,5 $C_2H_2$, 15 $H_2$, 26 $C_2H_4$, 45 $C_2H_6$ и 14 $C_3H_6$, пропускают со скоростью 75 *л/час* через стальной реактор с 15 *г* палочкообразной активной $Al_2O_3$ с 0,0001% Pd (61—67°, 10,5 *ат*). После короткого индукционного периода выходящая смесь содержит 0,0001—0,0005% $C_2H_2$ и потребление $H_2$ составляет только ~1,2 об.%. При более низких т-рах содержа-

ние $C_2H_2$ в выходящей смеси увеличивается. При повышении т-ры наблюдается избыточное поглощение $H_2$. Даны примеры гидрирования смеси в различных условиях над чистой $Al_2O_3$ и над $Al_2O_3$, содержащей различные (в том числе и большие) кол-ва Pd. При большом содержании Pd селективность гидрирования утрачивается. М. Каплун

6Л37. **Способ гидродегалоидирования галоидированных углеводородов.** Blauhut Wilhelm, Pobloth Helmut. Způsob dehalogenující hydrogenace halovaných uhlovodíků. Чехосл. пат. 92021, 15.10.59.— При гидродегалоидировании галоидированных углеводородов в присутствии катализаторов образующийся продукт при т-ре выше критич. т-ры разделяют на газообразную и жидкую фазы, удаляя из обеих фаз галоидводород щел. реагентами (газ промывают при рабочем, а жидкость при атмосферном давлении). Хлорированное парафиновое масло с т. кип. 200—350°, $d_{20}$ 0,774 и содержанием Cl 0,03% гидрируют при 300° и 200 *ат* в присутствии $NiSO_3$ и сульфита W в избытке $H_2$. Образующийся продукт охлаждают до 125—130° (критич. т-ра ~120°) и разделяют на фазы. Газ промывают 1%-ным NaOH, охлаждая до 40°, и вновь вводят в р-цию, жидкость нейтрализуют р-ром, полученным после промывки газа, отделяют водн. слой и получают бесцветное масло, не содержащее Cl, ненасыщ. и кислых в-в. Аналогично гидрируют фракцию кавказской нефти с т. кип. 180—300°. А. Мышкин

6Л38. **Каталитическая дегидрогенизация.** Wood Donald W., Maisel Daniel S., Hunt John C. Catalytic dehydrogenation in transfeline reactor. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2820072, 14.01.58.—Дегидрогенизация насыщ. углеводородов [напр., $C_4H_{10}$ через бутилен (I) в бутадиен (II), *изо*-$C_5H_{12}$ через изопентен (III) в изопрен (IV), $C_4H_{10}$ и $C_2H_5C_6H_5$ в II и стирол (V)] осуществляется в трубчатом реакторе (РТ), имеющем подвод для исходных в-в снизу, в середине и сверху РТ. При дегидрогенизации, напр. $C_4H_{10}$ в II, катализатор (КТ) $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ тонкого помола, нагретый до 620—790°, вводят в РТ снизу с потоком рециркулирующего I, который при 700—815° и 100—400 *мм* рт. ст. в нижней зоне превращается в II. Поднимаясь до середины РТ, этот поток, благодаря поступлению свежего $C_4H_{10}$ в середине, резко охлаждается до 620—700° и как бы «выводится из р-ции», однако т-ра и время пребывания (< 1 сек.) в РТ достаточны для превращения $C_4H_{10}$ в I. Все продукты выводят сверху из РТ, I и II разделяют, КТ регенерируют. В случае произ-ва IV из *изо*-$C_5H_{12}$ через III, последний поступает в РТ снизу, а *изо*-$C_5H_{12}$ в середине. При произ-ве II и V в одном и том же РТ, I поступает снизу, $C_4H_{10}$ в середине, а $C_2H_5C_6H_5$, как наиболее легко дегидрируемый, сверху, он «гасит» путем охлаждения, возможное термич. разложение и сам дегидрируется до V. С. Розенфельд

6Л39. **Ингибитор полимеризации.** Nelson Herbert H. Polymerization inhibitor. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2861041, 18.11.58.—Для предупреждения полимеризации диацетилена, растворенного в бутиролактоне или в другом органич. р-рителе, прибавляют к р-ру 0,1—1% пиридина. Добавка пиридина позволяет устранить засорение оборудования и отложение осадков продуктов полимеризации диацетилена, образующихся в процессе произ-ва ацетилена. Э. Тукачинская

6Л40. **Стабилизация мономеров.** Norton William T. Stabilization of monomers. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2842602, 8.07.58.—Для ингибирования этиленовых ненасыщ. мономеров применяют основную N-содержащую анионнообменную смолу, содержащую ≥ 0,001% $NO_2$-иона по отношению к общему весу мономера. В стеклянную колонну диам. 38 *мм*, наполненную стеклянными дисками, добавляют 200 *м-экв* амберлита IRA-400, медленно промывают 1 *л* 4%-ного р-ра NaOH и дистил. водой, обрабатывают р-ром 40 *г* $NaNO_2$ в 500 *мл* воды, затем промывают дистил. водой, сушат и промывают 500 *мл* 95%-ного спирта. В две колбы наливают по 20 *мл* свежеперегнанного в токе $N_2$ хлоропрена (I), в первую добавляют 0,0265 *г* свежеприготовленного активного I и 0,500 *г* (0,333 вес.%, считая на I) анионообменной смолы, во вторую добавляют лишь 0,021 *г* активного I и оставляют в атмосфере $N_2$. В то время как I во второй колбе полимеризуется уже через 66 час. при 20°, I в первой колбе остается неизмененным в течение 68 дней. В. Волков

6Л41. **Дегидрохлорирование тетрахлорэтана.** Eisenlohr Douglas H., Shelton Robert D. Dehydrochlorination of tetrachloroethane. [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2898383, 4.08.59.— Тетрахлорэтан (I) дегидрохлорируют в $CHCl{=}CCl_2$ (II), пропуская над катализатором (КТ) [активированный уголь (АУ), пропитанный $BaCl_2$] при 177—370° и поддерживая конверсию 50—75%. При конверсии 90% активность КТ резко падает. Время контакта 5—15 сек. Р-цию начинают при 177°, постепенно (на 0,1—13°) поднимая т-ру до ~370° в течение 20—60 час., при достижении 357—385° р-цию прекращают. В р-ции применяют I 97%-ной чистоты, при отсутствии следов $FeCl_3$. Реактор (РТ) представляет U-образную Ni-трубу (внутренний диам. 5 *см*, длина одного колена 182 *см*), погруженную в органич. теплоноситель. Первое, заполненное носителем, колено РТ предназначено для испарения и нагревания I, второе колено содержит 2,44 *кг* АУ, пропитанного $BaCl_2$ (содержит 20 вес.% $BaCl_2$, размер частиц 6—8 меш). I вводят в РТ со скоростью 7,2 *кг/час*. Анализ проб на содержание I и II производят через 3 часа. Р-цию прекращают через ~40 час. Максим. т-ра 214°. Продукт р-ции охлаждают, отделяют HCl, органич. конденсат (содержит 80,3% II, 2,9% $C_2Cl_4$, 16,8% I) разделяют перегонкой. Производительность установки 1100 *кг* II на 1 *кг* КТ. Н. Кульбовская

6Л42. **Изомеризация дихлорбутенов.** Welton Donald Eldon. Isomerization of dichlorobutenes. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2911450, 3.11.59.—При хлорировании дивинила наряду с небольшими кол-вами других продуктов образуются 1,4-дихлорбутен-2 (I) (*цис*- и *транс*-изомеры) и 3,4-дихлорбутен-1 (II), *транс*-I и II могут быть превращены в 1,4-дицианобутен-2 с выходами на 20% большими, чем в случае использования *цис*-I. Предложен способ изомеризации указанных дихлорпроизводных, в результате которого получают равновесную смесь, состоящую из (в %) 5—6 *цис*-I, 15—20 II и 75—80 *транс*-I. Р-ции протекают в жидкой фазе в присутствии водн. HCl с солями $Cu^+$ (напр., CuCl) и при 25—100° (лучше 35—90°). Оптимальная конц-ия HCl 10% (можно 35—40%). Конц-ия CuCl в водн. фазе 15—20 вес.% Объемное соотношение водн. и органич. фаз должно лежать в пределах 2 : 1—5,5 : 1. В присутствии воздуха активность катализатора падает. Способ более эффективен при непрерывном осуществлении. Приведена технологич. схема процесса. Смесь с содержанием (в %) 18 *цис*-I, 12 *транс*-I и 39—40 II вводят в стеклянный реактор, емк. 400 *мл*, заполненный 200 *мл* продутого $N_2$ р-ра CuCl в конц. HCl (молярное соотношение 1 : 3). Катализатор для полного превращения $Cu^{+2}$ в $Cu^{+1}$ предварительно перемешивают в закрытом сосуде с Cu (5 час.). При 40° и с 3,51 моля Cu на 1 моль дихлорбутенов через 4 мин. получают смесь, содержащую (в %) *цис*-I 5, *транс*-I 79 и II 16. Даны результаты опытов по изомеризации в других условиях. В том же реакторе, но разделенном пористой пластинкой на две зоны, проводят непрерывную изомеризацию исходной смеси (приведены результаты опытов). Дан также пример изомеризации с большими загрузками реагентов. Из продуктов изомеризации

далее обычными способами получают 1,4-дицианобутен-2, который затем превращают в адипонитрил. Н. М.

6Л43. **Способ фотохимического хлорирования.** Rosenberg David S. Photochemical chlorination process. [Hooker Chemical Corp.]. Пат. США 2899370, 11.08.59.—При хлорировании углеводородов и частично хлорированных углеводородов, имеющих 3—8 атомов C, $Cl_2$ и углеводороды отдельно вводят в поток полихлоруглеводорода, циркулирующего через реактор. Скорость подачи $Cl_2$ и т-ру реактора регулируют так, чтобы 90% $Cl_2$ и углеводородов попадали в реактор в жидком виде. Часть потока из реактора отводят как целевой продукт. Пример. В поток полихлорпентанов с $d_4^{20}$ 1,67, циркулирующий со скоростью 10200 *кг/час*, вводят 50 *кг/час* $Cl_2$ и 5,5 *кг/час* пентана и в течение 9,5 часа при 83—88° поддерживают молярное отношение $Cl_2$: пентан = 9—9,5 : 1. $Cl_2$/HCl-газ, выводимый из реактора, содержит 27% $Cl_2$. 36,5 *кг/час* $Cl_2$ вступает в р-цию. Получают продукт средней ф-лы $C_5Cl_{6,6}H_{5,5}$ с $d_4^{20}$ 1,621. Сходным образом хлорируют пропан, получая $C_3H_{3,5}Cl_{4,4}$ с $d_4^{20}$ 1,614. Найдено, что при 90% $Cl_2$ в р-ре перед входом в реактор миним. допустимое отношение скорости циркуляции полихлоруглеводорода к скорости подачи $Cl_2$ при 50° равно 5, при 120°—285, а при 100% $Cl_2$ в р-ре и 50°—150 и при 120°—630. Р-цию инициируют актиничным светом с $\lambda$ 3000—5000 А. Приведены схемы процесса. А. Мышкин

6Л44. **Гидрофторирование пропилена** Sweeney Richard F., Woolf Cyril. Hydrofluorination of propylene. [Allied Chemical Corp.]. Пат. США, 2917559, 15.12.59.—Действием безводн. HF на $C_3H_6$ в молярном соотношении 1—3 : 1 при атмосферном давлении, т-ре $<$ 200° (20—100°) в присутствии активированного угля (АУ) получают с хорошим выходом $(CH_3)_2CHF$ (I). Смесь 314 *г* $C_3H_6$ и 456 *г* HF пропускают через трубку, наполненную АУ, время контакта 36 сек., максим. т-ра 56°. Выходящие из реактора газы промывают водой для удаления избытка HF ($\sim$300 *г*), сушат и конденсируют, охлаждая твердой $CO_2$. Из 458,2 *г* конденсата перегонкой получают 2,8 *г* $C_3H_6$ и 450,8 *г* фракции, кипящей в пределах от —9,5° до —11°, и представляющей собой по ИК-спектрам и по хроматографич. анализу практически чистый I. Конверсия $C_3H_6$ 97%. С. Р.

6Л45. **Получение гексафторбутадиена.** Miller William T. Preparation of hexafluorobutadiene. Пат. США 2894042, 7.07.59.—Гексафторбутадиен-1,3 (I) получают фторированием ClFC=CFCl (II) при т-ре $<$ 10° в присутствии р-рителя (предпочтительны фреоны) с последующим дехлорированием образующегося при этом 1,2,3,4-тетрахлорперфторбутана (III) при 50—250° (100—200°) металлич. Zn в присутствии р-рителя (алифатич. спиртов, целлозольва, бензилового спирта, диоксана, смеси диоксана с глицерином). В реактор (РТ), снабженный мешалкой и медным устройством для ввода и распределения $F_2$, помещают 1120 *г* II (т. кип. 20—23°), охлаждают смесью сухого льда с ацетоном, промывают систему $N_2$ и подают $F_2$ со скоростью, равной скорости его поглощения. Р-цию заканчивают, когда наблюдается сильный проскок $F_2$. В ряде экспериментов средний выход III составил 400—500 *г*, (30—40%), т. кип. 60—70°/75 *мм*, или 134,1°, $n^{20}D$ 1,3853, $d_4^{20}$ 1,7812, мол. в. 305. В одном из опытов получают, кроме III (выход 30%), $C_4Cl_5F_5$ (выход 2,1%), т. кип. 90—92°/78 *мм*, $n^{20}D$ 1,4203, $d_4^{20}$ 1,7961, и $C_4Cl_6F_4$, т. кип. 125—128°/76 *мм*, $n^{20}D$ 1,457. 556 *г* Zn-пыли суспендируют в 1,5 *л* абс. спирта, к смеси добавляют 1 *кг* III и по мере образования отгоняют из РТ I при 7—9°. Получено 503 *г* I, выход $\sim$95%. В близких условиях получают $CF_3CFClCFClCF_3$, т. кип. 64°, $n^{20}D$ 1,3109, мол. в. 270; 1,4-дихлорперфторбутан, т. кип. 64°; 1,2-дихлорперфторбутан, т. кип. 64°, т. зам. 28—29°, мол. в. 273; перфторбутен-2, т. зам. от —134 до —136°, т. кип. 1,2°/764,3 *мм*, $d_4^{-20}$ 1,001, мол. в 201; $CFCl_2CCl(CF_3)CCl(CF_3)CFCl_2$, т. кип. 115°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4387, $d_4^{20}$ 1,9415, мол. в. 429; $CF_3CCl(CF_3)CCl(CF_3)CF_3$, т. кип. 114—115,5°/735 *мм*, мол. в. 379, т. пл. 91,5—93,0°; $CF_3C(CF_3)=C(CF_3)CF_3$, т. кип. 54,5°, $d_4^{20}$ 1,6924, мол. в. 461; $C_6F_{14}$, т. кип. 57,5—59,0°, $d_4^{20}$ 1,7729; $CClF_2CF_2CF[CClF_2(CF)CClF_2]CF_2CClF_2$, т. кип. 125—126°/70 *мм*. Конденсацией II и $CF_3CCl=CClCF_3$ в присутствии $F_2$ получают $CClF_2CClFCCl(CF_3)CClFCF_3$, т. кип. 175,8—176,0°/760 *мм*, т. заст. от —75 до —100° (в запаянной стеклянной трубке), $d_4^{20}$ 1,9016, $n^{20}D$ 1,3861, мол. в. 421, аналогично получают тетрахлорперфторпентан, т. кип. 153,3—153.9°, т. заст. от —111 до 126° (в запаянной стеклянной трубке), $d_4^{20}$ 1,8335, $n^{20}D$ 1,3665, мол. в. 348; $CF_2CF_2CF_2CFCClFCClF_2$ (цикл), т. кип. 104,6—105°, т. заст. (в запаянной стеклянной трубке) от —84 до —100°, $d_4^{20}$ 1,7410, $n^{20}D$ 1,3294, мол. в. 336; $CF_2CF_2CF_2CFCFCF_2CF_2CF_2$ (бицикл), т. кип. 86,2—87,3°, т. пл. —6,75°, $d_4^{20}$ 1,7511, $n^{20}D$ 1,295. мол. в. 366; $CF_2ClCCl_2CCl_2CF_2Cl$, т. кип. 125—126°/76 *мм*; $CF_2=CClCCl=CF_2$, т. кип. 67—70°; $CF_3CFBrCFBrCF_3$ т. кип. 95°/751 *мм*, $n^{20}D$ 1,3574, мол. в. 361; $CF_2ClCFBrCFBrCF_2Cl$, т. кип. 60—65°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,428. 546 *г* I обрабатывают $F_2$ в РТ, охлаждаемом смесью твердая $CO_2$ + ацетон до тех пор, пока реакционная смесь не станет достаточно вязкой, после этого т-ру поднимают до 0°, охлаждая РТ льдом. Подачу $F_2$ при 0° продолжают при перемешивании до тех пор, пока не замедлится абсорбция $F_2$. Перегонкой продуктов р-ции с последующим хлорированием их на свету получают следующие фракции (перечислены т. кип. в °С/*мм*, найденный мол. в., рассчитанный мол. в., соединение, по которому рассчитан мол. в.): 100—101, 432 и 438, 438, $C_8F_{18}$; 91—93/50, 624 и 606, 638, $C_{12}F_{26}$; 90—95/10, 834, 838, $C_{16}F_{34}$; 153—177/7, 1420 и 1450, 1438, $C_{28}F_{58}$. Полученные полигалоидуглеводороды находят широкое применение в качестве смазочных масел, теплоносителей, р-рителей, пластификаторов для F-содержащих полимеров, мономеров для произ-ва полимеров или промежуточных продуктов для произ-ва таких мономеров. И. Дормав

6Л46. **Усовершенствования в области галоидорганических соединений.** Haszeldine Robert Neville. Improvements in or relating to halogenated organic compounds. Англ. пат. 824229, 25.11.59.—Пергалоидэтаны ф-лы $CF_2XCClYZ$ (I), где X = Cl или Br, Y = Cl или F, а Z = Br или J, под воздействием свободных радикалов присоединяются к галоидсодержащим олефинам или диенам общей ф-лы $R'CF=CU_2$ (II), где $R'$ = H, F, Cl, алкил, алкенил или фтор- (или хлор-) алкил (алкенил), а U = H, F или Cl, с образованием аддуктов или полимеров общей ф-лы $(CF_2XCClY)_n(R'')_m$ (III), где $R''$ — 2-валентный радикал из II, $n = 1—20$, $m \leqslant 30$ для II, $R'$ — алкен, $n$ и $m = 1—40$ для других II. Процесс проводят при УФ облучении или в присутствии перекисей, азо- или диазосоединений (т-ра обычно 60—150°), или путем нагревания реагентов до $>$150° (термич. р-ция). Степень полимеризации контролируют изменением соотношения I и II и временем р-ции. Хлорированием III заменяют Z на Cl и получают стабилизированные III, хлорирование проводят в присутствии свободных радикалов при т-ре $>$150°. Действием на стабилизованные III 10—20%-ного избытка акцепторов галоида (Zn-пыль, Fe, Mg, амальгама Na) получают вторичные алкены общей ф-лы $(CF_2=CY)_nR_m''Cl_n$ (IV), содержащие двойную связь на конце цепи. Дегалоидирование проводят в среде органич. р-рителя (спирты, гликоли, эфиры, замещ. амиды, тетрагидрофуран или тетрагидропиран), обычно при кипячении, время р-ции 0,5—10 час. IV получают также дегидрогалоидированием H-содержащих стабилизованных III (действием спирт. KOH или NaOH). IV могут быть подвергнуты

дополнительной полимеризации. Действием на IV окислителей ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ или $O_3$) при 30—60° получают галоидсодержащие к-ты общей ф-лы $(HOOC)_n$-$R_m''Cl_n$ (V). Окислением III или стабилизованных III $O_2$ в присутствии свободных радикалов (в безводн. условиях) получают ацилгалогениды; в щел. среде образуются соли соответствующих V (отличных от V из IV). При действии галоида на Ag-соли V идет замена карбоксила на галоид. Пиролизом щел. солей V получают соответствующие алкены, пиролиз $CFCl_2CF_2CO_2M$ (M — щел. металл) является новым способом синтеза $CF_2{=}CFCl$. IV реагируют с $NaHSO_3$, давая соли сульфокислот. Жидкую фазу смеси (в вес. ч.) 29,2 $CF_2{=}CFCl$ и 14 $CF_2ClCFClJ$ облучают УФ-светом в кварцевой трубке в отсутствие влаги и воздуха 3 дня при встряхивании. Получают смесь III состава $ClR_nJ$ (где R = $—CF_2CFCl—$), из которой перегонкой выделяют следующие в-ва (указаны *n*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): 2, 5, 78—80/20, —; 3, 7, 140—142/30, —; 4, 11, 135—140/$\sim 10^{-1}$, 1,435; 5, 13, 185—190/$\sim 10^{-1}$, 1,432; 6, 12, 200—208/$\sim 10^{-2}$, 1,428; 7, 12,230—240/ /$\sim 10^{-3}$. Молекулярной перегонкой остатка выделены $ClR_nJ$ (указаны *n*, выход в %): 8,7; 9,4; 10,5; 11,4; остаток, 16. Описана р-ция $CF_2{=}CFCl$ с $CF_2ClCFClJ$ в иных условиях. 40,7 ч. $ClR_nJ$ и 78 ч. $CF_2ClCFCl_2$ облучают УФ-светом 7 дней при встряхивании в кварцевой трубке в присутствии $Cl_2$ (10%-ный избыток), затем промывают водн. NaOH и сушат, получают смесь в-в ф-лы $ClR_nCl$, из которой перегонкой выделяют следующие в-ва (указаны *n*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, *nD*/т-ра в °C): 2,7, 78/100, —; 3,7, 96—98/20, 1,397/20; 4,9,145—147/20, 1,408/22; 5,8,135—139/$\sim 10^{-1}$, 1,413/22; 6, 12,190—195/$\sim 10^{-1}$, —; 7, 14, 235—240/$10^{-1}$ — $10^{-2}$, —. Молекулярной перегонкой остатка выделяют $ClR_8Cl$ (10%). Описана стабилизация III в других условиях. Р-р 15,7 ч. $ClR_3Cl$ в 28 ч. спирта приливают при перемешивании к суспензии 30 ч. Zn в 24 ч. спирта, нагревают (50°, 1 час.), фильтруют и выливают в воду. Из органич. слоя выделяют IV ф-лы $CF_2{=}CFR_2Cl$ (IVa), выход 59%, т. кип. 80—82/105 *мм*. Аналогично получают $CF_2{=}CFRCl$ (IVб), выход 78%, т. кип. 70—71°. IVб с избытком $Br_2$ дает $CF_2BrCFBrCF_2CFCl_2$, выход 91%, т. кип. 65°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,427. Окислением IV получают к-ты $HOOCR_nCl$ (V) (указаны *n*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): 1, 62, 83—85/20; 2, 57, 135/18. Описано окисление $ClR_nJ$ кислородом в различных условиях до к-т ф-лы $ClR_{n-1}CF_2COOH$. Пиролизом Ag-солей V в атмосфере $Cl_2$ (2 часа, 120°) получают $CF_2ClCFCl_2$ и $ClR_nCl$ (выходы соответственно 78 и 55%). Пиролиз Na-соли V (*n* = 2) (320—400°) дает 63% IVб. Смесь (в вес. ч.) 4,6 IVб, 2,5 $NaHSO_3$, 2 буры, 12 воды и 0,5 перекиси бензоила нагревают в автоклаве 2 часа при 80°, 1 час при 100° и 8 час. при 110°. Водн. р-р фильтруют и выпаривают досуха, остаток экстрагируют кипящим абс. спиртом. Экстракт выпаривают досуха, сушат над $P_2O_5$ и нагревают в вакууме с олеумом. Получают $HO_3SCF_2CHFRCl$, выход 69%, т. кип. 118—120°/3,5 *мм*. Аналогично из IVa получают $HO_3S$-$CF_2CHFR_2Cl$, выход 57%, т. кип. 130—133°/$\sim 10^{-1}$ *мм*. III применяют как смазочные масла. V и сульфокислоты являются сильными к-тами, они обладают заметной поверхностной активностью и применяются в качестве эмульгаторов и добавок к нефтепродуктам (для понижения давления пара). Н. Майер

6Л47. **Галоидорганические соединения и их производные.** Haszeldine Robert Neville. Halogenated organic compounds and derivatives thereof. Англ. пат. 824230, 25.11.59.—Новые полигалоидалканы общей ф-лы $CF_2XCClY(R')_m(R'')_nCClUCF_2Q$ (I), где X и Q = Cl или Br, Y и U = Cl или F, R' и R'' — 2-валентные галоидированные радикалы, содержащие [illegible] **атома** F, *m* и *n* ⩽ 20, получают р-цией двух галоидорганич. соединений (ГС) $CF_2XCClY(R')_mZ$ и $CF_2QCClU$-$(R'')_n$ (Z = Br или J). ГС получают, как описано в патенте 824229 (см. реф. 6Л46). Р-цию ведут в присутствии дегалоидирующего металла (Zn, Mg, Sn, Fe, Al, Cu, Cd) или в условиях, обеспечивающих распад ГС на свободные радикалы (нагревание или облучение ИК-, УФ-или видимым светом, радиоизлучением и т. д.), в присутствии или отсутствии акцепторов галоида (металлы, преимущественно Hg, NaOH, KJ, $Na_2S_2O_3$ и т. д.) в среде органич. р-рителя [диоксан, $(CH_3CO)_2O$, $C_6H_6$, высшие спирты], при фотохим. р-ции р-ритель должен пропускать лучи 250—350 *mμ*. Т-ра р-ции ⩽ 20°, высокая т-ра способствует протеканию побочных процессов. I дегалоидируют до диенов или до триенов в зависимости от структуры I и условий р-ции. Полиены окисляют до соответствующих двуосновных к-т (в случае триенов возможен разрыв центральной двойной связи). При действии галоида на $Ag_2$-соли полученных к-т происходит замена карбоксила на галоид. Пиролизом щел. солей к-т получают диены с более короткой цепью. Диены могут быть также превращены в сульфокислоты (СК). Указанные р-ции описаны в реф. 6Л46. Смесь (в вес. ч.) 5,1 $Cl(CF_2CFCl)_2J$, 7,8 $CF_2ClCFCl_2$ и 135 Hg встряхивают в запаянной кварцевой трубке 8 дней при УФ-облучении, затем экстрагируют эфиром, из экстракта перегонкой выделяют $(ClR_2)_2$ (R = $CF_2CFCl—)_2$ (Ia), выход 81%, т. кип. 142—144°/20 *мм*, $n^{22}D$ 1,408. Аналогично из $ClR_3J$ получают $(ClR_3)_2$ (Iб), выход 74%, т. кип. 195—200°/$\sim 10^{-1}$ *мм*. Р-р Ia в спирте кипятят 1 час с Zn, фильтруют и выливают в воду, нижний слой сушат над $P_2O_5$ и перегоняют. Получают триены ф-лы $(CF_2{=}CFCF_2CF{=})_2$ (II), выход 78%, т. кип. 99—100°. Iб в тех же условиях дает $(CF_2{=}CFRCF_2CF{=})_2$, выход 65%, т. кип. 115—120°/20 *мм*. В мягких условиях (50—55°, 10 час.) Ia и Iб дают соответственно $(CF_2{=}{=}CFR)_2$ (51%, 58°/20 *мм*) (III) и $(CF_2{=}CFR_2—)_2$ (56%, 150—152°/0,1 *мм*). II нагревают с р-ром $KMnO_4$ в присутствии $NaHCO_3$ 1 час при 35° и 1 час при 60°, смесь обрабатывают $SO_2$ и $H_2SO_4$ и экстрагируют эфиром. Эфир испаряют. Получают $CF_2(COOH)_2$ (IV), т. пл. 118° (из бзл.); диметиловый эфир, т. кип. 60—62°/12 *мм*, диамид, т. пл. 207°. Вопреки литературным данным (Henne, Dewitt, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1548) IV устойчива до 160°. Аналогично из III получают $(HOOCR—)_2$ (V), выход 51%; диметиловый эфир, т. кип. 155—158°/2—4 *мм*. Хлорирование $Ag_2$-соли V (120°) дает $(ClR—)_2$ с выходом 69%. Пиролизом Na-соли V (150—420°) получают $(CF_2{=}CF)_2$, выход 71%. Н. Майер

6Л48. **Способ гидроксилирования бутадиена.** Rabek Tadeusz, Ziabicki Andrzej. Sposób hydroksylowania butadienu. [Politechnika Wrocławska (Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych)]. Польск. пат. 40225, 31.10.57.—Бутадиен (I) гидроксилируют в жидкой фазе действием алифатич. надкислот или смеси алифатич. к-т с $H_2O_2$ при 0—90°. Смесь (в ч.) 140 $H_2O_2$, 460 $CH_3COOH$, 6$H_2SO_4$ и 54 I нагревают в автоклаве при 60° в течение 30 час., отгоняют 3/4 р-рителя, добавляют равный объем воды, кипятят 1 час, нейтрализуют 10$CH_3COONa$, отгоняют остаток р-рителя и перегоняют в вакууме, получая 24 бутен-2-диола-1,4 (II), 39 бутен-1-диола-3,4 (III) и 10 эритрита (IV). При использовании HCOOH без добавки $H_2SO_4$ из 54 ч. I при 45° получают 4 ч. II, 2,7 ч. III и 88 ч. IV. А. Мышкин

6Л49. **Способ получения третичных ацетиленовых карбинолов.** Rutledge Thomas F. Process of preparing tertiary acetylenic carbinols. [Air Reduction Co.]. Пат. США 2910510, 27.10.59.—Вещества ф-лы $R'C(R)(OH)C{\equiv}CH$ (I, а R = $CH_3$, R' = $C_6H_5$), где также R — низший алкил, R' — арил, получают по схеме $RC(O)R' + NaC{\equiv}CH$ (II) $\rightarrow R'C(R)(ONa)C{\equiv}CH \rightarrow$ I. Р-ции протекают при 40—80° в среде диоксана (III), который, по мнению автора, или катализирует р-ции, или принимает в них участие. Оптимальное кол-во III составляет 1 *л* на 8 молей реагентов. Исходный II по-

лучают при р-ции $C_2H_2$ с Na-дисперсией в инертных углеводородах (100—110°). Дисперсию Na в сухом ксилоле (0,25 *г-атома* Na) прибавляют к 300 *мл* сухого и освобожденного от низкокипящих фракций технич. ксилола. Смесь нагревают до 100° и при перемешивании пропускают в нее ток сухого очищ. $C_2H_2$ (~100°). Через ~2 часа выделение $H_2$ прекращается. Массу охлаждают до ~20°, фильтруют, осадок сушат в вакууме и получают II (частицы размером < 5 μ). II суспендируют в 500 *мл* III, нагревают до 40—80° и в течение 2—5 час. прибавляют к смеси ацетофенон. Получают **Ia**. Из 2 молей II и 2 молей ацетофенона в 0,5 *л* III (время р-ции 6 час., т-ра 60°) получают **Ia**, выход 92%. Даны примеры синтеза **Ia** в различных условиях и указаны выходы. М. Каплун

**6Л50. Способ получения $\Delta^{2,4}$-пентадиенола-1.** Оку и Сигэтоси, Мацумото Коваси, Такахаси Йосё. Японск. пат. 2608, 18.04.59.—Пропаргиловый спирт (I) обрабатывают реактивом Гриньяра, затем (α,β-дигалоидэтил)-алкильным эфиром и гидролизуют до 5-галоид-4-алкоксипентин-2-ола-1, который дегалоидируют обработкой Zn-пылью и гидрированием в присутствии катализатора Линдлара (КТ) (Helv. Chim. Acta, 1952, 446) превращают в $\Delta^{2,4}$-пентадиенол-1 (II). К 28 *г* I по каплям приливают р-р $C_2H_5MgBr$ (из 24 *г* Mg, 110 *г* $C_2H_5Br$ и 1,2 *л* эфира), кипятят 1 час на водяной бане, охлаждают, прибавляют 93 *г* α,β-дибромэтилового эфира, кипятят 2 часа, охлаждают, гидролизуют прибавлением большого кол-ва льда, постепенно прибавляют холодную 3 н. HCl, водн. слой отделяют и извлекают эфиром, экстракт соединяют с органич. слоем, промывают 5%-ным $NaHCO_3$ и водой, сушат $Na_2SO_4$ или $MgSO_4$, отгоняют эфир и перегонкой остатка в вакууме выделяют 73 *г* 5-бром-4-этоксипентин-2-ола-1 (III), выход 63%, т. кип. 142—145°/2—2,5 *мм* [*n*-нитробензоат, т. пл. 66—67° (из эф.-петр.)]. 50,2 *г* III растворяют в 150 *мл* 90%-ного спирта, прибавляют ~50 *г* Zn-пыли, кипятят 50—80 час., Zn-шлам отфильтровывают, из фильтрата при 100 *мм* рт. ст. отгоняют р-ритель и перегонкой в вакууме выделяют 14,3 *г* $\Delta^4$-пентенин-2-ола-1 (IV), выход 69%, т. кип. 50—55°/ /10 *мм* [α-нафтилуретан, т. пл. 88,5—89,5° (из петр. эфира)]. 5,4 *г* IV растворяют в 40 *мл* петр. эфира, прибавляют 0,6 *г* КТ и 0,15 *г* хинолина, гидрируют при 20° и нормальном давлении (поглощение $H_2$ 95% от теоретич.), удаляют КТ и р-ритель и перегонкой выделяют 4,8 *г* II, выход 88%, т. кип. 50—55°/12—13 *мм* [*n*-нитробензоат, т. пл. 54° (из амилового спирта)]. II пригоден в качестве промежуточного продукта синтеза *цис*-пиретролона (структурной части пиретринов). С. Петрова

**6Л51. Способ определения концентрации высших спиртов.** Аронович В. В., Шульман М. С., Сафаров Д. И. Авт. св. СССР 123750, 9.11.59.—Смесь, содержащую высшие спирты (ВС) (1 объемн. ч.) и р-р NaCl (3—5 объемн. ч.) помещают в U-образную трубку. Добавляют краситель (КР), окрашивающий водн. слой, но не окрашивающий слой ВС. Происходит расслоение смеси, причем высота слоя ВС зависит от конц-ии ВС в смеси. Смесь перемещают по трубке действием сжатого воздуха. Граница раздела светлой фазы ВС и темной — водной — фиксируется фотоэлементом, который подает сигнал на электропневматич. реле, выключающее подачу воздуха. По величине давления воздуха определяют конц-ию ВС в смеси. Для приготовления КР к р-ру 1200 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 1250 *г* воды добавляют порциями при перемешивании 3200 *г* 30%-ной $CH_3COOH$, в р-р после подогревания вносят порциями 756 *г* глюкозы. Н. Майер

**6Л52. Получение 1,3-алкадиеновых эфиров.** Montagna Amelio E., Hirsh Donald H. Preparation of 1,3-alkadiene ethers. [The Union Carbide Corp.]. Пат. США 2905722, 22.09.59.—Вещества ф-лы R(R')C=CHC-(R'')=CHOR''' (I, R, R' и R'' = H, R''' = $CH_3$ **Ia**), где R, R' и R'' = H или $C_1$ — $C_6$-алкил, R''' — алифатич. остаток с 1—10 атомами C, получают с почти колич. выходами по схеме R(R')CHCH(OR''')CH(R'')CH(OR''')$_2$ (II, R, R' и R'' = H, R''' = $CH_3$ **IIa**) → 2R'''OH + I. Р-ции протекают в присутствии 0,01—5% (0,01—1,0%) кислого катализатора [$H_2SO_4$, $H_3PO_4$, сульфокислоты или (хуже) кислотнореагирующие соли и кислотноактивированные глины] при т-рах кипения смеси [70—250° (100—200°)] с отгонкой образующихся I по мере их синтеза (замедленное удаление I из смеси приводит к потерям в результате катализируемой к-тами полимеризации I). Для предотвращения полимеризации и реконденсации неочищ. продукта, содержащего I и R'''OH, к нему прибавляют 0,01—1% щел. агента и антиоксиданта (бутил-*n*-аминофенол, гидрохинон, изобутил-*n*-аминофенол, метиленовый голубой). Неочищ. продукты затем разделяют разгонкой, извлечением R'''OH водой (в случаях их растворимости в воде) или извлечением р-рителями. Способ может быть непрерывным. Исходные II получают при р-циях αβ-ненасыщ. альдегидов со спиртами в присутствии к-т или при взаимодействии ацеталей насыщ. альдегидов с α,β-ненасыщ. простыми эфирами в присутствии $BF_3$ и других катализаторов Фриделя — Крафтса. В реактор (емк. 1 *л*), снабженный колонной с насадкой (диам. 41 *мм*, длина 1220 *мм*), помещают 400 *г* 98,2%-ного **IIa** и нагревают его до кипения (157°). По достижении в нижней части колонны 150° в реактор со скоростью ~2 *мл/мин* подают 0,2%-ный р-р $H_3PO_4$. Прибавление р-ра ведут 250 мин., после чего конц-ия $H_3PO_4$ в кубе достигает 0,25% (в течение этого периода из реактора непрерывно отгоняют летучие в-ва). Затем в реактор вводят **IIa** без катализатора с такой скоростью, чтобы объем смеси оставался постоянным (~500 *мл*). Интенсивность кипения и скорость отгонки в течение всего процесса регулируют так, чтобы т-ры головки колонны, отходящих паров, середины колонны, нижней части колонны и в кубе были соответственно 100 ± 1, 63 ± 1, 110 ± 1, 118 ± 2 и 150 ± 1°. К дистилляту прибавляют ди-(2-этилгексил)-амин, поддерживая его конц-ию ~0,05%. Продукт, содержащий 54,2% **Ia** (выход 97%), дважды промывают равными объемами воды, органич. слой перегоняют и получают 98,7%-ный **Ia**, т. кип. 50,5—52°/190 *мм* (90,9°), $n^{20}D$ 1,4642, $d_{15,6}^{20}$ 0,8318. Остаток в реакторе содержит 0,84 вес.% **IIa**. Аналогично синтезируют другие I (указаны R, R', R'', R''', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и $d_{15,6}^{20}$ (если не указаны другие т-ры)]: $C_2H_5$, H, H, $C_2H_5$, 93, 100/100 (52/10), 1,4713, 0,829; H, H, H, аллил, 22, 68/30, 1,4687, $d_{27}^{20}$ 0,8847 (предполагается, что в-во частично изомеризуется в 2-винилпентеналь); H, H, H, $CH_3OCH_2CH_2$, 78,6, 41/3 (48/5, 60/10), 1,4740, 0,9185; H, H, $C_2H_5$, $CH_3$, —, 72/100, 1,4730, 0,8375, λ(макс.) 244 (при синтезе образуется небольшое кол-во диметокси-2-этилбутенов); *н*-$C_4H_9$, $C_2H_5$, H, $C_2H_5$, 72, 67/1, 1,4788, 0,841, λ(макс.) 245; H, H, H, 2-этилгексил, 88, 61,5/1, 1,4675, 0,835, λ(макс.) 238; $C_2H_5$, H, H, $C_2H_5$, 41, —, —, — (при синтезе образуются также диэтоксигексены, выход 15,1%). I полимеризуются с образованием масел (типа высыхающих масел), лаков, смол и вулканизующихся каучукоподобных продуктов. I также вступают в р-ции диенового синтеза. Н. Маторина

**6Л53. Получение химических соединений из олефинов при помощи перфторкислот.** Fenske Merrell R., Jones Jennings H. Production of chemicals from olefins with aid of a perfluoroacid. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2858331, 28.10.58.—Сложные эфиры перфторкарбоновых к-т (ПФК к-та) получают р-цией алифатич. $C_2$ — $C_{18}$-монолефинов, алициклич. $C_5$ — $C_{16}$-моноолефинов или $C_5$ — $C_{16}$-диолефинов алифатич. или алициклич. ряда, имеющих несопряженные двойные связи, с алифатич. $C_2$ — $C_6$-моно-ПФК или с $C_3$ — $C_5$-ди-ПФК. В зависимости от реакционной способности олефинов и ПФК

р-цию с одноосновными ПФК ведут при т-ре от —15 до +300°, с двуосновными ПФК, напр. с тетрафторянтарной к-той, при < 50° и давлении, при котором ПФК и олефины находятся в жидком состоянии. Этерификацию можно ускорять добавками каталитич. кол-в $H_2SO_4$. ПФК применяются в форме водных р-ров с конц-ией 70%. Эфиры ПФК выделяются из реакционной смеси перегонкой и могут найти применение в качестве алкилирующих агентов, напр. для получения алкилфенолов, или (без выделения их реакционной массы, в которой они образовались) превращены методом омыления, алкоголиза или гидролиза в соответствующие олефинам спирты. После омыления эфиров спирты выделяют и ПФК регенерируют. Для получения спиртов из высококипящих эфиров ПФК удобен метод алкоголиза посредством $C_1$ — $C_3$-спиртов в присутствии HCl или $C_1$ — $C_3$-алкоголятов Na, в этих случаях ПФК легко регенерируются из образовавшихся эфиров ПФК и $C_1$ — $C_3$-спиртов путем непродолжительного кипячения с водой и выделяются на ректификационной колонке в виде водн. азеотропа, характеризующегося высокой конц-ией ПФК и пригодного для повторного использования при получении эфиров. Смесь 112 вес. ч. октена-1 (I) и 126 вес. ч. $CF_3COOH$ (II) кипятили при нормальном давлении, начальная т-ра кипения смеси 74°, через 6 час. 109°, через 12 час. 144°. Через 6 час. содержание II в смеси составляло 20,1, через 12 час. 14,0% (превращение 69 и 82% I соответственно). После промывки продукта р-ции холодной водой (2 × 200 вес. ч.) получено 200 вес. ч. нерастворимого остатка, разгонка которого дала 27 вес. ч. I, т. кип. 124—127°, и 162 вес. ч. (78%) *втор*-октилового эфира II (III), т. кип. 167—168°, $n^{20}D$ 1,3740. Тот же процесс, но с добавкой 10 вес. ч. *n*-толуолсульфокислоты (IV) или 1 вес. ч. 95%-ной $H_2SO_4$ протекает быстрее: т-ра кипения смеси 115° достигалась с IV менее чем через 1 час, а с $H_2SO_4$ — через 3 часа (против 8 час. без катализаторов). Аналогично получены другие эфиры II (указаны олефин, продолжительность р-ции в час., конечная т-ра реакционной смеси в °C, конверсия олефина в %, выход эфира в %, т. кип. эфира в °C): октен-2, 21, 124, 79, 81, 170 (смесь 2- и 3-октилтрифторацетатов); додецен-1, 10, —, 74, —, 83—84; циклогексен (1 моль на 2 моля II), 24, 90, 61,4, 52, 145—150; циклопентен, 18, 85—95, ∼65, —, 125—127° (дан также ряд других примеров этерификации). Алкоголиз III дает октанол-2 (V). Смесь 34 вес. ч. III и р-ра HCl-газа в 50 вес. ч. $CH_3OH$ кипятили 6 час., отгоняя образующиеся 18,5 вес. ч. (97%) метилового эфира II, т. кип. 39°, $n^{20}D$ 1,295—1,296, и избыток $CH_3OH$ и получая в остатке 17 вес. ч. (87%) V. Алкоголиз III в V можно успешно проводить также с водн. $CH_3OH$ или *н*-$C_3H_7OH$ в присутствии каталитич. кол-в IV. ПФК сами являются активными катализаторами образования эфиров ПФК и не вызывают в отличие от $H_2SO_4$ полимеризацию циклич. олефинов. 37,6 *г* II прибавляли за 20 мин. при 3—6° к 24,6 *г* 1-метилциклопентена-1, после 2-час. выдержки смеси при 3° выделено 52 *г* эфира II (85%), омыление которого при кипячении с р-ром 0,2 *г* Na в 15 *г* $CH_3OH$ дало 31,6 *г* (99%) метилтрифторацетата и 25 *г* (88%) 1-метилциклопентанола-1, т. кип. 71—72°/50 *мм*. Смесь 0,1 моля гексадиена-1,5 и 0,22 моля гептафтормасляной к-ты (VI) кипятили 4,5 часа (конечная т. кип. 133°), в конце р-ции смесь содержала 46,5% неизменной к-ты и дала при разгонке три фракции: 12 вес. ч. гексенилгептафторбутирата, т. кип. 51—53°/14 *мм* (∼158—160°/760 *мм*), $n^{20}D$ 1,3489; 2 вес. ч. промежуточной фракции, т. кип. 53—107°/14 *мм*; 11 вес. ч. эфира гександиола-2,5 и VI, т. кип. 110—113°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,3433. В других примерах показано, что вследствие способности II легко вступать в р-ции с олефинами, ее можно использовать для разделения смеси олефинов с насыщ. или ароматич. углеводородами, а этерификацию олефинов тетрафторянтарной к-той (т. пл. 112,5—115,5°, т. кип. 150°/15 *мм*) — для получения из ее эфиров различных спиртов (напр., $C_2H_5OH$ из $C_2H_4$, *изо*-$C_3H_7OH$ из $C_3H_6$ и т. д.). О. Чернцов

6Л54. **Гидроформилирование сопряженных диенов.** Hess Lawrence G., Cox Norman R. Hydroformylation of conjugated dienes. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2912464, 10.11.59.—Алициклические сопряженные диены (Д), содержащие 4—6 атомов С (напр., циклич. диены с 12 атомами С), предпочтительно $CH_2{=}C(CH_3)$-$CH{=}CH_2$ (I) и $CH_3CH{=}CHCH{=}CH_2$ (II), гидроформилируют смесью CO и $H_2$ в молярном соотношении 1 : 1—1 : 4 на катализаторах, содержащих Co, напр. CoO, карбонил и гидрокарбонил Co, нафтенат, ацетат, формиат, олеат, карбонат Co (предпочтительно 0,5 вес. ч. Co на 100 вес. ч. Д при 195—215° и давл. 272—340 *ат*). Особенность процесса состоит в том, что непрерывно рециркулируют 0,5—2,0 объемн. ч. продукта р-ции на 1 объемн. ч. Д. Р-цию можно проводить в инертных разбавителях, напр. моноолефиновых соединениях, ароматич. и алифатич. углеводородах, алканолах, диалкиловых эфирах. Реактор (РТ) представляет собой цилиндрич. трубку с соотношением внутреннего диаметра к длине 1000 : 1—15000 : 1, линейная скорость реагентов в РТ30—900 *см/сек*. Предварительно нагретую смесь, содержащую 55,3 мол.% I и II, 16,5 мол.% пентенов, 3,9 мол.% циклич. диолефинов, инертные углеводороды и эфиры, вместе с 1% CoO непрерывно вводят со скоростью 2000 *мл/час* в РТ (внутренний диам. 2,54 *см*, длина 366 *см*, объемная скорость в РТ 1 в 1 час), подают Co и $H_2$ (в молярном отношении 1 : 1) со скоростью 1483 *л/час*. Давление в системе 408 *ат*, т-ра рубашки РТ 200°. Продукты р-ции конденсируют, газы отделяют, жидкость собирают в приемнике со стояком, позволяющим поддерживать постоянный уровень жидкости, часть которой направляют в РТ в соотношении 1 объем первоначальной смеси к 2 объемам рециркулируемого продукта. Все операции проводят под давлением, равновесное состояние достигается через 5,5 часа, р-цию ведут далее еще 5 час. Производительность 0,65 *кг* альдегидов и $C_6$-спиртов на 1 *л* объема РТ в 1 час, выход 73%, конверсия 95%. Приведена технологич. схема. Н. К.

6Л55. **Усовершенствование метода производства кислородсодержащих соединений (альдегидов).** Goddard Reginald Edwin, Lenel Paul Otto, Munro Frank James Lucien. Improvements in and relating to the production of oxygenated hydrocarbons. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 826763, 20.01.60.—Для получения альдегидов (А) с 4—6 атомами С в молекуле олефиновую фракцию, содержащую в основном алкен или алкены (напр., пропилен) с числом атомов С на 1 менее получаемого А, карбонилируют в жидкой фазе при повышенной т-ре и давлении в присутствии Co-катализатора. Продукты р-ции разделяют под давлением в горячем газо-жидкостном сепараторе (ГЖС) и из парообразного продукта, выходящего из горячего ГЖС, выделяют в холодном ГЖС сырой жидкий А, содержащий (в вес.%), напр. 58 *н*-$C_3H_7CHO$, 31 *изо*-$C_3H_7CHO$, 6 *н*-$C_4H_9OH$, 3 *изо*-$C_4H_9OH$ и 2 воды. Сырой жидкий А (после понижения давления для выделения растворенного газа) перегоняют в тщательно контролируемых условиях в вакууме, получают дистиллят, обогащенный изомерными А и содержащий небольшие кол-ва спирта, при перегонке которого с водой, взятой в избытке (вода : А = 1 : 25), выделяют А изостроения в виде азеотропа с водой. Перегонкой остатка выделяют А нормального строения. Г. Марголина

6Л56. **Способ получения триоз.** Binko Ivan, Kolář Jaroslav. Způsob výroby trios. Чехосл. пат. 92198, 15.10.59.—Триозы получают, нагревая 10—30%-ные р-ры $CH_2O$ до 120—140° в присутствии слабощел. катализаторов. 10 ч. 16%-ного $CH_2O$ и 3 ч. MgO

перемешивают при 130° в течение 5—6 час. в сосуде, рассчитанном на давление, в результате чего весь $CH_2O$ превращается в смесь $CH_2(OH)CH(OH)CHO$ и $CH_2(OH)COCH_2OH$. Тот же результат получают, перемешивая 100 ч. 25%-ного $CH_2O$ и 4 *г* MgO при 130°. Полученные р-ры можно использовать для синтеза сахаридов и различных альдегидов и кетонов. А. М.

6Л57. **Способ получения кетонов.** Dahlig Włodzimierz, Porowska Natalia, Pasynkiewicz Stanisław. Sposób wytwarzania ketonów. [Politechnika Warszawska]. Польск. пат. 41989, 2.06.59.—Кетоны получают действием на хлорангидриды к-т комплексными солями, получаемыми нагреванием дихлоралкилалюминия с NaCl. Р-р 120 *г* $NaAlC_2H_5Cl_3$ в 170 *мл* ксилола прибавляют по каплям к р-ру 54 *г* $C_2H_5COCl$ в 100 *мл* ксилола, поддерживая т-ру 15—20°. Полученную смесь по каплям выливают в лед с HCl (к-той), отделяют верхний слой, нижний экстрагируют ксилолом, ксилольный р-р сушат $Na_2S_2O_3$ и фракционируют, получая 42 *г* (84%) $(C_2H_5)_2CO$. А. Мышкин

6Л58. **Метод получения метилизобутилкетона и диизобутилкетона.** Opitz Wolfgang, Urbanski Werner. Verfahren zur Herstellung von Methylisobutylketon und Diisobutylketon. [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Пат. ФРГ 1063592, 4.02.60.—Дегидратацией *изо*-$C_3H_7OH$ (I) при 250—300° в присутствии катализатора (КТ), состоящего из CuO, MgO и пемзовой пыли (ПМ), взятых в соотношении 5 : 3 : 2, получают метилизобутил-(II) и диизобутилкетоны (III). ПМ содержит 20,1% $Al_2O_3$, 55,5% $SiO_2$ и 12% окислов щел. металлов. Смесь компонентов пропитывают 0,5%-ным водн. р-ром метилцеллюлозы, прессуют и сушат 24 часа при 100° и 2 часа при 600°, активируют КТ обработкой водяным паром при 400—500° и восстановлением при 200—300°. 99%-ный I пропускают над 2,1 *л* КТ (48,4% CuO, 34,6% Mg и 0,17% ПМ) в виде шариков диам. 3—6 *мм* в течение 136 час. при 260°, получают II с выходом 35%, III с выходом 11%, конверсия I 95%. М. Долгая

6Л59. **Очистка изофорона.** Fewlass Maurice William. Purification of isophorone. [The Distillers Co. Ltd]. Англ. пат. 833099, 21.04.60.—Окрашенный изофорон (I) обесцвечивают смешиванием с ароматич. сульфокислотой и отгонкой I из смеси. Сырой I, полученный из ацетона с щел. катализатором, отделяют от воды перегонкой при 15—20 *мм*, смешивают с 0,1 об.% *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (II) и вводят смесь в колонку, заполненную кольцами Рашига. При установившемся режиме т-ра внизу колонки 135°, вверху 87—90° флегмовое число 1 : 1, давл. 10 *мм*. Цвет получаемого I 0,8 ед. (желтый). При добавке 0,2 об.% II к I до его обезвоживания получают I с цветом 0,2—0,5 ед. При использовании сульфаниловой к-ты получают I с цветом 1,6 ед. Без добавки сульфокислот цвет отогнанного I 3,9 ед. А. Мышкин

6Л60. **Ациклические кетали α,α′-дифторпергалоидкетонов и их получение.** Drysdale John J. Acyclic ketals of α,α′-difluoroperhalogenoketones and their preparation. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2901514. 25.08.59.—Вещества ф-лы RR′C(OR″)OR‴ (Ia—б, а R и R′ = $CF_2Cl$, R″ и R‴ = $CH_3$, б R и R′ = $CF_2Cl$, R″ = $CH_3$, R‴ = *втор*-$C_4H_9$), где также R и R′ — одинаковые или различные пергалоидалкилы, содержащие в α- и α′-положениях, по крайней мере, по одному атому F и имеющие каждый ⩽ 7 атомов C (в случае вхождения R и R′ в общую циклич. систему таковые образуют 5-, 6- или 7-членный цикл), R″ и R‴ — одинаковые или различные углеводородные остатки с 1—18 атомами C, не имеющие этиленовой ненасыщенности и содержащие (или не содержащие) F и другие галоиды (в последнем случае только в ароматич. ядрах), получают при конденсациях кетонов со спиртами и эфирами спиртов с сильными минер. к-тами в присутствии сильных неорганич. оснований. В случае использования для р-ции вместо эфиров галоидуглеводородов вместо щел. агентов применяют $Ag_2O$ или соли Ag. Четыре указанных реагента берут в эквимолярных кол-вах. Лучшие результаты получают с использованием избытка трех последних в-в (эфиры сильных к-т с 50%-ным избытком, основания с избытком до 100%, спирты могут присутствовать в большом избытке). В некоторых случаях для связывания образующейся при р-циях воды используют избыток кетона (можно применять также обычные водоотнимающие средства). К р-ру 25 вес. ч. $(CF_2Cl)_2CO$ (II) в 40 вес. ч. $CH_3OH$ прибавляют при перемешивании и в безводн. условиях ~10 вес. ч. диметилсульфата (~20%-ный избыток). При непрерывном размешивании в течение 5—10 мин. в смесь по частям вводят ~13 вес. ч. $Na_2CO_3$ (~100%-ный избыток). Время от времени к массе для придания ей подвижности прибавляют $CH_3OH$. После окончания выделения $CO_2$ (5—10 мин.) смесь выливают при перемешивании в 500 вес. ч. воды, органич. слой отделяют, сушат его $MgSO_4$, перегоняют и получают ~16 вес. ч. Ia, выход ~50%, т. кип. 150°, $n^{25}D$ 1,3830. Дан пример синтеза Ia из II и $CH_3J$ в *н*-пентане и в присутствии $MgSO_4$ и $Ag_2O$. Из 25,0 вес. ч. II, 9,3 вес. ч. *втор*-бутанола, 15,9 вес. ч. диметилсульфата и 15 вес. ч. $K_2CO_3$ в *н*-пентане синтезируют 14,3 вес. ч. неочищ. Iб, выход 40%, т. кип. 61—62°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,3910. Неочищ. продукт промывают 3 н. р-ром NaOH, сушат $MgSO_4$, перегоняют и получают 10 вес. ч. чистого Iб, т. кип. 71,5°/14,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,3949. Аналогично получают другие I (указаны R, R′, R″, R‴, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$): $CF_2Cl$, $CF_2Cl$, $CH_3$, $C_2H_5$, 46, 79—80/51, 1,3853; $CF_2Cl$, $CF_2Cl$, *н*-$C_3H_7CH_2$, $CH_3$, 20, 65—66/17, 1,3384; $C_3H_7$, $C_3F_7$, $CH_3$, $CH_3$, 85, 71—72/48, 1,3105. I отличаются от кеталей, не имеющих в α,α′-положениях атомов F, тем, что их синтезируют в присутствии щел. в-в. I также отличаются хим. (в частности гидролитич.) и физ. устойчивостью. Так, Ia не изменяется при кипячении с $CH_3OH$, содержащим 38%-ную HCl (24 часа), при нагревании с 8 молями $H_2SO_4$ (100°, 48 час.), с 6 молями $HNO_3$ (100°, 48 час.) и с конц. HCl (100°, 48 час.). Ia выдерживают кипячение в течение 140 час. в токе воздуха. I также устойчивы по отношению к различным металлам. Дан сравнительный пример гидролитич. нестойкости 2-трифторметил-1,3-диоксолана, т. кип. 91,5—92°, $n^{25}D$ 1,3365. I не воспламеняются и устойчивы по отношению к действию окислителей. I применяют в качестве термически и химически устойчивых гидравлич. жидкостей, жидкостей для гидроприводов и трансформаторных жидкостей. Н. Маторина

6Л61. **Способ получения ацеталей.** Klahr Leon, Orłowski Jan, Herczyk Janina, Czerwińska Henryka. Sposób otrzymywania acetali. [Instytut Barwników i Półproduktów]. Польск. пат. 40093, 30.11.57.—Ацетали получают непрерывным пропусканием смеси альдегида, спирта и катализатора через вертикальный реактор. Реакционную воду удаляют из реактора азеотропной отгонкой с одним из реагентов или со специально добавленным азеотропобразующим агентом, не вступающим в р-цию. Приведена принципиальная схема аппаратуры. А. Мышкин

6Л62. **Способ получения высших эпоксисоединений.** Tjepkema Jacobus Jan. Werkwijze voor de bereiding van hogere epoxyden. [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Гол. пат. 91319, 15.06.59.—Реакцией олефинов (ОЛ), содержащих ⩾ 5 атомов C, с $Cl_2$ при т-ре 55° в водн. среде при pH > 10 в присутствии смешивающихся с водой спиртов или кетонов наряду с хлоргидринами получают окиси. Для получения окисей ОЛ с 8—22 атомами C применяют ОЛ, полученные парофазным крекингом твердых парафинов или рафината каталитич. крекинга нефтяных

остатков; pH регулируют введением оснований, преимущественно гидроокисей щел. металлов, $Cl_2$ вводят в кол-ве 0,85—1,2 моля на 1 моль ОЛ. Применяют спирты и кетоны, растворимость которых в воде > 15%, напр. ацетон или *изо*-$C_3H_7OH$, и вводят в р-цию в кол-ве 25—90 об.% (50—85) от общего объема смеси. С уменьшением величины отношения общего объема смеси к объему ОЛ повышается выход окиси ОЛ, оптимальное отношение объемов 10 : 1. В вертикальный трубчатый реактор с мешалкой вводят непрерывно смесь ацетона и тетрадецена (I) (фракция $C_{14}$, выделенная из смеси ОЛ, полученных крекингом твердого парафина), через другой патрубок р-р NaOH и отдельно $Cl_2$-газ. Отношение I : ацетон : вода составляет 1 : 8 : 2. Т-ру р-ции ~20° поддерживают охлаждением, время нахождения смеси в реакторе 24 мин. Реакционную смесь отбирают непрерывно из реактора снизу, после отгона ацетона остаток разделяется на водн. и маслянистый слои, последний разбавляют пентаном, сушат $Na_2SO_4$ и после отгона р-рителя получают окись I. Из реакционных смесей с pH > 10 и молярном отношении I : $Cl_2$ : NaOH = 27 : 31 : 42 или 27 : 25 : 48 из 100 *г* I получено в *мэкв* хлоргидрина 122 и 90, а окиси I 51 и 140 (соответственно). К. Герцфельд

6Л63. **Ацилали.** Hurd Charles D. Acylals. [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2847456, 12.08.58.—Ацилали ф-лы R′OCH₂OCOR (I), где R = H, алкил, арил или замещ. арил, не содержащие кратных связей в алифатич. цепи и имеющие до 12 атомов C, R′ — одновалентный ненасыщ. радикал, содержащий 3—12 атомов C, получают действием солей органич. к-т на алкенилхлорметиловые эфиры. Описано получение аллилхлорметилового эфира (II), т. кип. 107—108°, из $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$, параформальдегида и HCl (в безводн. условиях). Далее из II и $CH_3COONa$ получают в присутствии гидрохинона (ингибитор полимеризации) I, где R = $CH_3$, R′ = $CH_2{=}CHCH_2$, т. кип. 145—146°, $n^{23}D$ 1,4154, $d_{20}^{23}$ 0,983. Аналогично получены (даны R, R′, т. кип. в °C, $n^{23}D$, $d_{20}^{23}$): H, $CH_2{=}CHCH_2$, 136—138/760, 50,5—52,5/23, 1,4170, 1,021; $CH_3COOCH(CH_3)$, $CH_2{=}CHCH_2$, 115—118/0,5, 1,4452, —. I применимы для получения термопластичных и термореактивных смол, могут быть сополимеризованы со многими в-вами, могут быть превращены в меркаптаны, альдегиды и т. п. Р. Слуцкин

6Л64. **Способ окисления и расщепления органических соединений с образованием кислых продуктов.** Snyder Jordan P. Method of oxidizing and cleaving compounds to form acidic products. Пат. США 2862942, 2.12.59.—Предложен способ окисления органич. продуктов до моно-(МК) и (или) дикарбоновых к-т (ДК) с одновременным разрывом углеродной цепи (или без него). Для окисления пригодны алканы с 2—200 атомами C (лучше 4—30 атомов C), насыщ. карбоновые к-ты, насыщ. спирты (перечисленные классы соединений могут также принадлежать к циклоалифатич. ряду), бициклич. углеводороды, карбонильные соединения, алкилгетероциклич. соединения и алкилароматич. углеводороды, моно- и полиолефины, содержащие у атомов C двойной связи, по крайней мере, один атом H, карбоновые к-ты этиленового ряда и смеси различных в-в (в том числе продукты переработки нефти смазочные масла, сланцевое масло, каменноугольная смола, продукты синтеза по Фишеру—Тропшу). Окислительным агентом является 30—100%-ная (лучше 68%-ная) $HNO_3$ или окислы N. Приведена схема процессов, включающая (в общем случае для окисления по двойной связи): а) присоединение $HNO_3$ (или $N_2O_4$) к двойной связи с образованием нитроспирта, нитронитрита или нитронитрата, б) щел. гидролиз последних продуктов с образованием солей ацикислот типа —CH(OH)C(=NOONa)— (в ф-ле указаны атомы C, составлявшие двойную связь), в) вторую стадию окисления солей ацикислот с образованием α-оксиальдегидов или α-оксикетонов и г) окисление образовавшихся продуктов до МК и (или) ДК. Процессы протекают при 30—250° (лучше 80—170°) и с молярным соотношением $HNO_3$ : окисляемый продукт в пределах 1 : 1—100 : 1. Способ может быть непрерывным на каждой стадии. Допускается применение инертных р-рителей. Лучшие результаты получают с использованием на второй стадии окисления катализаторов (соли Mn, V, Cr или Co). По указанному способу без опасности взрыва могут быть синтезированы чистые и устойчивые при хранении и при нагревании в-ва. 282 *г* технич. олеиновой к-ты (I) постепенно и с хорошим перемешиванием прибавляют к 2000 *г* горячей 68%-ной $HNO_3$. Массу нагревают до 100°, выдерживают ее при этой т-ре 1 час (выделяются окислы N), упаривают в вакууме досуха, остаток извлекают 250 *мл* $CHCl_3$ и кристаллизуют из р-ра 50,6 *г* ДК. Маточные р-ры упаривают, маслянистый остаток прибавляют к горячему р-ру 240 *г* NaOH в 500 *мл* воды, смесь выдерживают 1 час при 80—85° и постепенно с хорошим перемешиванием прибавляют ее к 2948 *г* горячей $HNO_3$. Массу выдерживают 1 час при 100°, образовавшееся масло отделяют, водн. р-р упаривают в вакууме досуха и остаток кристаллизуют из 450 *мл* воды. После вторичной кристаллизации из 200 *мл* $CHCl_3$ получают 55,6 *г* ДК. Маточный хлороформный р-р упаривают, остаток присоединяют к отделенному ранее маслу, смесь перегоняют и получают 82,2 *г* МК, т. кип. 128—169°/32 *мм*, и 40,0 *г* МК, т. кип. 190—252°/29 *мм*. Общий выход к-т 228,4 *г* [80,9% (на I)]. Выделяющиеся при окислении I окислы N пропускают в 72 *г* I в 200 *мл* гексана (охлаждение, перемешивание). Массу упаривают, остаток прибавляют к 1000 *г* горячей $HNO_3$ и затем после щел. гидролиза и вторичного окисления $HNO_3$ обрабатывают, как указано выше. Получают 15,0 *г* ДК и 10,0 *г* МК, выход 34,7%. Даны примеры окисления других продуктов, а также примеры с использованием в качестве катализатора второй стадии окисления метаванадата аммония, примеры выделения $C_5H_5N$ и $C_6H_6$ соответственно из смесей с β-пиколином (II) и *n*-ксилолом (III) (способы основаны на окислении II и III по этому методу). Прямое окисление I $HNO_3$ ведет к 51,1% МК и ДК. Н. М.

6Л65. **Способ получения монохлоруксусной кислоты.** Sipos Zoltán, Kovács Imre. Eljárás monoklórecetsav előállítására. [Nitrokémia Ipartelepek]. Венг. пат. 145494, 15.11.59.—Описан непрерывный метод получения $ClCH_2COOH$ (I) прямым хлорированием лед. $CH_3COOH$ в присутствии $S_2Cl_2$ при соотношении $CH_3COOH$ : $Cl_2$ = 1 моль : 0,75—0,85 моля. 150 *кг* $Cl_2$ и смесь 120 *кг* лед. $CH_3COOH$ и 5 *кг* $S_2Cl_2$ по принципу противотока пропускают через пять последовательно соединенных реакторов в течение 5 час., получают 148 *кг* I, т. пл. 60,5°. М. Коловертнова

6Л66. **Способ получения метилформиата.** Кодама Синдзиро, Нисида Томосуми, Кагитани Цутому. [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 905, 18.02.60.—Метилформиат получают разложением многоатомных спиртов в присутствии катализатора и последующей обработкой продуктов р-ции в автоклаве $CH_3OH$ и CO. К 45 *г* глицерина прибавляют 4 *г* NaOH, нагревают до 200° с отгонкой воды, остаток вводят в автоклав, прибавляют 160 *г* $CH_3OH$, нагревают до 70°, обрабатывают сухим CO при 85°/200 *ати* CO, по окончании поглощения CO автоклав охлаждают, получают 317 *г* продукта, разгонкой которого выделяют 231 *г* $HCOOCH_3$, выход 77%, т. кип. 32°. С. Петрова

6Л67. **Способ получения α-оксиглутаровой и γ-бутиролактонкарбоновой кислот.** Кава и Йосио, Уно Осаму. [Санко кабусики кайся]. Японск. пат. 3877, 18.04.60.—Реакцией 1 моля акролеина с 2 молями HCN в присутствии катализатора получают динитрил α-оксиглутаровой к-ты (I, II к-та), при дальнейшем гид-

ролизе которого получают **II** и γ-бутиролактонкарбоновую к-ту (III). К 56 *г* акролеина приливают по каплям ~80 *мл* HCN, нагревают до 100°, размешивают ~30 мин. при этой т-ре, прибавляют смесь 400 *мл* конц. HCl и 200 *мл* воды, гидролизуют **I** кипячением в течение 5 час., упаривают в вакууме на водяной бане, отфильтровывают $NH_4Cl$, полученное масло растворяют в ацетоне, еще раз отфильтровывают $NH_4Cl$, отгоняют ацетон и перегонкой в вакууме выделяют 48 *г* фракции с т. кип. 116—118°/1,5 *мм*, которая при сушке над $P_2O_5$ дает **III**, т. пл. 49—51° (из ацетона). 10 *г* **III** этерифицируют кипячением в 5%-ной HCl в абс. спирте и перегонкой выделяют 9 *г* диэтилового эфира **II**, т. кип. 116—120°/4 *мм*. 1 *г* этого эфира в 80%-ном спирте обрабатывают 1 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и отфильтровывают дигидразид **II**, т. пл. 157—158° (из $CH_3OH$). С. Петрова

6Л68. **Способ непрерывного получения изопропенилацетата.** Horn Otto, Krause Walter. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Isopropenylacetat. [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1015789, 5.11.59.—Изопропенилацетат (I) получают из кетена (**II**) и ацетона (**III**) (молярное соотношение 1 : 2—1 : 3) в присутствии энолизирующих катализаторов [напр., ацетилсульфоуксусная к-та (**IV**)]. Р-ции протекают при 60—75°. Приведена технологич. схема процесса. В сосуд емк. 500 *мл* помещают 250 *г* **III**, 250 *г* **I** и 5 *г* **IV**. Смесь нагревают до кипения, пары направляют в реактор и туда же (из раздельных емкостей) подают **II, III** и **IV** (скорости подачи в *г/час* соответственно 84, 316 и 4). Т-ра в реакционной зоне ~70°. Процесс идет непрерывно. Через 5 час. получают 2006 *г* неочищ. продукта (в реакторе остается еще 503 *г* в-ва). После вакуумной разгонки получают (в *г*) 1265 **III**, 1170 **I**, выход 95% (на **III**) и 92% (на **II**), т. кип. 59—61/200 *мм* и 44 остатка (потери при перегонке 30 *г*). Н. Маторина

6Л69. **Синтез сложных эфиров низших алифатических спиртов.** Hess Lawrence G., Schulz Helmut W. Synthesis of esters of lower aliphatic alcohols. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2898366, 4.08.59.—Сложные эфиры низших алифатич. спиртов получают р-цией соответствующих спиртов с CO в присутствии каталитич. кол-ва Ni-соли низшей алифатич. к-ты, промотированной небольшим кол-вом HJ или $J_2$ при 325—400° и 210—420 *ат*. В реактор загружают $CH_3OH$, 1,4% ацетата Ni и 0,1% HJ, трижды продувают реактор CO под давл. 35 *ат* и заполняют рассчитанным кол-вом CO. Реактор герметизируют, при перемешивании быстро нагревают до 350° и в течение 30 мин. ведут р-цию при 350—362° (макс. давл. 330 *ат*). Конверсия $CH_3OH$ 61,6%, выход $CH_3COOCH_3$ 77,1%, $CH_3COOH$ 4,7% и $(CH_3)_2O$ 2%. $CH_3COOCH_3$ с выходом 76% (конверсия $CH_3OH$ 74%) получают в присутствии 1,4% ацетата Ni и 0,4 $J_2$. Без добавки промотора конверсия $CH_3OH$ 10%. Аналогично из $C_2H_5OH$ и CO получают $C_2H_5COOC_2H_5$ и $C_2H_5COOH$ с выходом 43,3 и 6,9%. Предложен непрерывный вариант процесса.

А. Мышкин

6Л70. **Способ получения высококипящих сложных эфиров.** Zieliński Antoni, Niraz Séweryn. Sposób otrzymywania estrów wysokowrzących. [Politechnika Szczecińska]. Польск. пат. 41090, 5.07.58.—Высококипящие сложные эфиры получают нагреванием смеси к-ты и спирта в присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ или $FeSO_4$. Получаемые эфиры менее окрашены, чем в случае использования минер. к-т в качестве катализаторов, не требуют нейтр-ции и повторной перегонки.

А. Мышкин

6Л71. **Получение алифатических надкислот.** Hawkinson Alfred T., Schmitz William R. Preparation of aliphatic peracids. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2910504, 27.10.59.—Надкислоты ф-лы RCOOOH (I), где R — алкил, получают при р-циях RCOOH с $H_2O_2$ в присутствии 0,5% (лучше 2—10%) от реакционной смеси катионообменных смол кислого характера (т. е. содержащих в углеродной цепи $SO_3H$-, COOH-, $PO_2H_2$-, $PO_3H_2$-группы и их комбинации). Лучшим катализатором являются сульфированные полистиролы, сшитые 1—16% дивинилбензола (II). После использования катализатор может быть рециклизован. Р-ции протекают при 15—70° (лучше 25—50°) в течение 15 мин.— 24 час. Способ может быть непрерывным. Смесь 100 *г* лед. $CH_3COOH$, 17 *г* 50%-ной $H_2O_2$ и 10 *г* амберлита IR-120 (сульфированный сополимер стирола с ~8% **II** с содержанием одной $SO_3H$-группы на бензольное ядро) перемешивают 3 часа при 40—45°. Массу декантируют и получают р-р, содержащий 1,33 *г* $H_2O_2$ и 15,7 *г* **I**, R = $CH_3$ (**Ia**), конверсия 82,7%. Аналогично получают **I**, R = $C_2H_5$. Даны примеры синтеза **Ia** в различных условиях (катализаторы карбоксисульфосмолы, сульфированная фенолформальдегидная смола, смолы с $PO_3H_2$-группами и сополимер метакриловой к-ты с 8—10% **II**) и пример непрерывного получения **Ia**. Дан также сравнительный пример синтеза **Ia** в присутствии $H_2SO_4$. Получаемые по указанному способу **I** можно непосредственно использовать для эпоксилирования этиленовых соединений.

М. Каплун

6Л72. **Нитроэтилены.** Robertson Dale N. Nitroethylenes. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2855442, 7.10.58.—Соединения ф-лы $RCH{=}C(NO_2)R'$ (I) (R — нафтил или замещ. нафтил, R′ — фенил или замещ. фенил) получают конденсацией фенилнитрометанов (II) с шиффовыми основаниями нафтальдегидов. Смесь 15 *г* 1-нафтальдегида, 10 *мл* *н*-бутиламина и 50 *мл* $C_6H_6$ нагревают, отгоняя азеотропную смесь $C_6H_6$ + вода, а оставшийся $C_6H_6$ отгоняют в вакууме. К остатку прибавляют р-р 13,7 *г* нитрометана в 20 *мл* лед. $CH_3COOH$, перемешивают и оставляют на ~12 час. в темноте, отфильтровывают выпавший осадок, получают 18,9 *г* (68,7%) 1-(β-нитростирил)-нафталина, т. пл. 122—122,5° (из сп.). Аналогично получают I (приведены R, R′, мол. вес): нафтил-2, фенил, 275; 5-бромнафтил-1, фенил, 354,2; 5-бром-8-нитронафтил-1, фенил, 399,2; 2,7-диметоксинафтил-1, 2-хлорфенил, 369,8; 8-нитронафтил-1, 2-фторфенил, 338,3; 4-хлорнафтил-1, 4-нитрофенил, 354,8; 6-метоксинафтил-2, 4-хлорфенил, 339,8; 5-хлор-6-метоксинафтил-2, 4-бромфенил, 418,7; 4-метилнафтил-1, 3-нитрофенил, 334,3; 2-метокси-6-нитронафтил-1, 3-бромфенил, 413,2. **II** получают обработкой соответствующих бензилбромидов $NaNO_2$ в диметилформамиде при т-ре от —20 до —15°. **I** используют в качестве промежуточных продуктов органич. синтеза, кроме того, они обладают бактери-, фунги- и инсектицидными свойствами.

В. Спиричев

6Л73. **Метод получения мононитроуглеводородов.** Burkhard Charles A., Brown John F., Jr. Method of forming mononitro hydrocarbons. [General Electric Co.]. Пат. США 2867669, 6.01.59—Метод получения мононитропроизводного олефинового углеводорода (бутилена, стирола, циклогексена, изобутилена, 2-метил-2-бутена) состоит в контактировании исходного олефина в жидкой фазе с NO в присутствии небольшого кол-ва (от следов до ~2 вес.%) $NO_2$, $N_2O_3$, $N_2O_4$ или $N_2O_5$. 100 *г* 1-пентена (I) загружают в качающийся эмалированный автоклав (объемом 300 *мл*), продувают $N_2$ и под давл. 24 *ат* вводят NO, содержащую 0,01 вес.% $NO_2$. Дальнейшее добавление NO производят в течение 2 час. порциями, перед каждым добавлением реакционные газы отводят из автоклава. После отгонки в вакууме 55,5 *г* I остаток был отфильтрован и перекристаллизован из эфира. Получен димер 1-нитро-2 нитрозопентана, т. пл. 86°. Из фильтрата перегонкой получен 1-нитропентен-1, т. кип. 66—66,5°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,445. Аналогично получают димер 1-нитро-2-нитрозобутана, т. пл. 114°, и 1-нитробутен-2, т. кип. 64°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4541; изоамиленнитрозит, т. пл. 74—75°, и 1-нитро-2-метилбутен-2, т. кип. 56,5—57,5°/9,5 *мм*,

$n^{20}D$ 1,4473; 2,3-диметил-2,3-динитробутан, т. пл. 208—209°, и 2,3-диметил-3-нитробутен-1, т. кип. 70,8°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4564; 1-нитро-2,3-диметилбутен-1, т. кип. 76—76,2°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4680, и 1-нитро-2,3-диметилбутен-2, т. кип. 63—67°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4444; циклогексеннитрозит, т. пл. 151—151,5°, 3-нитроциклогексен, т. кип. 84°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4792, и 1-нитроциклогексен, т. кип. 96,3°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5048; 2-нитро-2-метилбутан, т. кип. 149,5°/754 *мм*, $n^{20}D$ 1,4143, т. пл. —38°, 1-нитро-2-метилбутен-1, т. кип. 68—70°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4650; $C_6H_5CH_2NO_2$, т. кип. 109°/10,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5332; $C_6H_5CHCH_3NO_2$, т. кип. 113,5°/10,5, $n^{20}D$ 1,5237, т. пл. 9,5—10,5°, $C_6H_5CH{=}CHNO_2$, т. пл. 57,0—7,5°. Г. Марголина

6Л74. **Способ получения диэтиламина из ацетальдегида, водорода и аммиака.** Treszczanowicz Edward, Jaworska Irena, Kaźmierowicz Wiktor. Sposób wytwarzania dwuetyloaminy z aldehydu octowego, wodoru i amoniaku. [Instytut Chemii Ogólnej]. Польск. пат. 42199, 19.09.59.—При синтезе $(C_2H_5)_2NH$ из $CH_3CHO$, $H_2$ и $NH_3$ используют в качестве катализатора смесь Ni и $Al_2O_3$, полученную путем осаждения $Ni(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ из р-ра $Ni(NO_3)_2$ и $NaAlO_2$ и восстановления осадка. $Ni(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ осаждают при 65° и pH 9, отсасывают, промывают, сушат, измельчают, таблетируют, восстанавливают при 320° $H_2$, а затем смесью $H_2$ и CO, получают контакт, содержащий 49% Ni и 51% $Al_2O_3$. Через контакт при 140° пропускают $CH_3CHO$, $H_2$, $NH_3$ и газы рециркуляции (состав в об.%: $H_2$ 45, $NH_3$ 43, $(C_2H_5)_2NH$ 2, $CH_3CHO$ 1, CO 4,5 и $CH_4$ 4,5) в отношении 1 : 1 : 0,5 : 10 и получают продукт, содержащий 35,1 $(C_2H_5)_2NH$ (выход 54,4% на $CH_3CHO$). А. Мышкин

6Л75. **Способ предотвращения образования смол на контакте для синтеза этиламинов из уксусного альдегида, аммиака и водорода и увеличение времени активности контакта.** Treszczanowicz Edward, Jaworska Irena, Abramowicz Jerzy. Sposób zapobiegania tworzeniu się smółek na kontakcie do syntezy otyloamin z aldehydu octowego, amoniaku i wodoru oraz zwiększania trwałości aktywności kontaktu. [Instytut Chemii Ogólnej]. Польск. пат. 41732, 4.02.59.—Образование смол на контакте для синтеза этиламина из $CH_3CHO$, $NH_3$ и $H_2$ предотвращают тем, что предварительно испаряют $CH_3CHO$ при ⩽ 40° либо до смешения с $H_2$, либо в токе $H_2$ и при этой т-ре подают в реактор. Значительно увеличивается время активности контакта (4 месяца вместо 1). А. Мышкин

6Л76. **Способ выделения триметиламина.** Seha Zdeněk. Způsob isolace trimethylaminu. Чехосл. пат. 88639, 15.02.59.—Триметиламин (I) извлекают из азеотропной смеси с $NH_3$ путем пропускания смеси через адсорбент и десорбирования I водяным паром. Азеотроп, содержащий 12,5% I, пропускают через колонку с активированным углем. На 1 *г* угля адсорбируется 0,15—0,20 *г* I. После десорбирования водяным паром получают водн. р-р, перегонка которого под давлением дает смесь 71% I и 29% $NH_3$. А. Мышкин

6Л77. **Способ получения диэтиламина.** Schade Hubert, Sperling Walter. Způsob výroby diethylaminu. Чехосл. пат. 88273, 15.01.59.—При получении диэтиламина (I) восстановительным аминированием $CH_3CHO$ образующиеся моноэтаноламин (II) и триэтаноламин (III) каталитич. путем превращают в I. Смесь 45 ч. II и 100 ч. III при 155° пропускают со скоростью 1 *л/час* через 2 *л* катализатора на основе Ni и $Al_2O_3$. Продукт р-ции дистиллируют, получая ~300 *г/час* I. Описанную р-цию проводят также в присутствии $H_2$ и/или $NH_3$. Через 200 *л* того же катализатора при 3 *ати* и 160° пропускают 2 $м^3$ $NH_3$ и 120 *л* смеси 50 ч. II и 100 ч. водн. III при рециркуляции через систему $H_2$. Получают 50 *кг/час* I. Можно использовать катализатор, уже использованный для аминирования $CH_3CHO$ и ставший непригодным для этой реакции. А. Мышкин

6Л78. **Способ получения β-диметиламиноакролеина общей формулы $(CH_3)_2N{-}CH{=}CR{-}CHO$.** Arnold Zdeněk, Šorm František. Způsob výroby β-dimethylaminoakroleinů obecného vzorce $(CH_3)_2N{-}CH{=}{=}CR{-}CH{=}O$. Чехосл. пат. 90045, 15.05.59.—β-Диметиламиноакролеины общей ф-лы $(CH_3)_2NCH{=}CRCHO$, где R = H, алкил, арил или алкиларил, получают действием диметилформамида (I) и фосгена (II) или I и $POCl_3$ на альдегид ф-лы $RCH_2CHO$, его ацеталь, α-хлорэфир или на виниловый эфир ф-лы $RCH{=}CHOR'$, где R' = алкил, при 20—100°, после чего реакционную смесь разлагают льдом, добавляют $K_2CO_3$, нагревают до 80—100° и выделяют продукт высаливанием и экстракцией. 0,75 моля $POCl_3$ прикапывают при охлаждении к 1 молю I, перемешивают 30 мин. без охлаждения, вновь охлаждают, добавляют по частям 0,5 моля $C_3H_7CHO$, поднимают т-ру до 60°, нагревают 1 час при этой т-ре, охлаждают, разлагают льдом, добавляют р-р 1 моля $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ (III) и получают кристаллич. солянокислый дианил этилмалонового диальдегида (IV), выход 30—35%. IV с выходом 65—70% получают р-цией 0,5 моля I и 0,25 моля $C_3H_7CH(OC_2H_5)_2$ с 0,3 моля II при 70° после добавки III. В р-р 18,3 *г* I в 40 *мл* дихлорэтана (V) при перемешивании и охлаждении вводят 11 *г* II, добавляют еще 20 *мл* V и при ~15° добавляют 18,4 *г* $C_6H_{13}CH(OC_2H_5)$, проводят р-цию при ~30°, нагревают в течение 15 мин. при 70—80°, охлаждают, разлагают льдом, прикапывают 75 *мл* конц. р-ра $K_2CO_3$, нагревая на кипящей водяной бане и отгоняя V. Затем смесь охлаждают, продукт экстрагируют смесью $C_6H_6$ + спирт (1 : 1), сушат $K_2CO_3$, отгоняют р-ритель, перегоняют остаток в вакууме и получают 14,75 *г* (89%) β-диметиламино-α-амилакролеина, т. кип. 98—105° (т-ра бани). Р-цией 10,95 *г* I и 5,5 *г* II с 3,6 *г* $C_2H_5OCH{=}CH_2$ получают 4,1 *г* (82%) β-диметиламиноакролеина, т. кип. 100—130°/0,15 *мм* (т-ра бани). 5,66 *г* β-диметиламино-α-метилакролеина смешивают при 70° с 4,3 *г* 50%-ного NaOH и 7,5 *мл* дистил. воды, упаривают смесь в вакууме и осаждают продукт добавкой спирта и ацетона, получая Na-соль метилмалонового диальдегида с выходом 90,5%. А. Мышкин

6Л79. **Способ получения 1-(β-хлорэтиламино)-2-оксиалкенов-3 или их производных, замещенных у атома C углеводородными остатками.** Metzger Horst, Oettel Heinz, Vierling Karl, Wilhelm Gertrud, geb. Kollmannsperger. Verfahren zur Herstellung von 1-(-Chloräthyl-amino)-2-hydroxy-alkenen-3 oder deren am Kohlenstoffatom durch Kohlenwasserstoffreste substituierten Derivaten. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1064500, 25.02.60.—1-(β-хлорэтиламино)-2-оксиалкены-3 или их замещ. у атома C углеводородными остатками производные получают взаимодействием 1 моля водн. р-ра 1-этиленимино-2-оксиалкенов-3 с 2 молями HCl (к-ты). Р-ция заканчивается (конец р-ции устанавливают титрованием щелочью) через несколько часов или суток в зависимости от строения и конц-ии исходных в-в и т-ры процесса. К 200 $см^3$ 2 н. водн. HCl в течение 10 мин. при 0—5° и перемешивании добавляют по каплям 22,6 *г* $CH_2{=}CH{-}CH(OH)CH_2\overline{NCH_2CH_2}$, нагревают до 50°, через 3—3,5 часа р-ция заканчивается, выход $CH_2{=}CH{-}{-}CH(OH)CH_2NH(CH_2)_2Cl \cdot HCl$ практически количественный. Полученные соединения обладают цитостатич. действием. Е. Бутеренко

6Л80. **Способ очистки акрилонитрила.** Курокава Санэо, Аритоми Юми, Тамата Эйсиро, Хата Хироси. [Нитто рикагаку кэнкюдзё, Нитто кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 908, 18.02.60.—Акрилонитрил (I), полученный р-цией $C_2H_2$ с HCN, очищают от примесей обработкой $HClO_2$, $HClO_3$ или их металлич. солями и $H_2SO_4$ и последующей фракционированной перегонкой. 1000 ч. I (содержащего 3,5% воды, 0,11% дивинилацетилена, 1,34% цианбутадиена,

0,12% HCN, 3,1% лактонитрила, 0,15% $CH_3CHO$, 0,17% метилвинилкетона и другие примеси), 150 ч. 98%-ной $H_2SO_4$. 40 ч. $KClO_3$ и 3,2 ч. NaCl перемешивают 10 час. при 30°; отделяют органич. слой, прибавляют стабилизатор, предотвращающий полимеризацию, и фракционированной перегонкой выделяют 800 ч. очищ. I, содержащего 0,7% воды, < 0,01% HCN и < 0,001% $CH_3CHO$. Из головной и хвостовой фракций и из кислотного слоя дополнительно регенерируют 63 ч. очищ. I. С. Петрова

6Л81. **Способ перегонки неочищенного акрилонитрила.** Нисидэ Мотохико, Онодэра Норио. [Нихон кагаку когё кабусики кайся; Дзайдан ходзин Нитирэн рикагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 1971, 9.04.59.—Для предотвращения полимеризации перегонку неочищ. акрилонитрила, содержащего $CH_3CHO$, $C_2H_2$ и другие примеси, проводят с прибавлением 0,001—1% *о*-, *м*-, *п*-толуидина, *о*-аминофенола или смеси двух из указанных стабилизаторов. Приведены данные о стабилизирующем действии указанных и других соединений. С. Петрова

6Л82. **Способ очистки сырого формамида.** Smeykal Karl, Köthnig Martin. Způsob zpracování surového formamidu. Чехосл. пат. 92043, 15.10.59.—Формамид (I), полученный р-цией $CO_2$ с $NH_3$ в присутствии $CH_3OH$ и алкоголята щел. металла, очищают от летучих в-в и неорганич. примесей пропусканием сырого I через дистилляционную колонну при 130—160° и нормальном давлении со скоростью, обеспечивающей отгонку ≥ 99% летучих в-в, и затем перегоняют I при 10 *мм*. Смесь 5 *г* $NH_3$, 31 *г* $CH_3OH$, 4 *г* $HCOOCH_3$ и 60 *г* I нагревают в подогревателе до 100°, вводят в верх насадочной колонны, обогреваемой по всей длине при 150—155°, в результате чего смесь, доходя до низа колонны, нагревается до 145°. Лишенную летучих в-в жидкость перегоняют при 120—130°/10 *мм*, подавая ее в колонну с такой скоростью, чтобы она сразу же полностью испарялась. Получают I 99,8%-ной чистоты, $d^{20}$ 1,113. Приведена схема установки. А. М.

6Л83. **Способ получения ε-аминокапроновой кислоты.** Schäffler Alfred, Zukale Walter, Dissinger Kurt. Způsob výroby kyseliny ε-aminokapronové. Чехосл. пат. 89041, 15.03.59.—ε-Аминокапроновую к-ту (I) получают из отходов произ-ва ε-капролактама (II) путем обработки их $H_2SO_4$, нейтр-ции $NH_3$, отделения $(NH_4)_2SO_4$, добавкой спирта и удаления красящих примесей окислителем или адсорбентом. Упаривание спирт. р-ра производят непрерывно в специальном устройстве, направляя отогнанный спирт на рециркуляцию. 100 *г* остатка от перегонки II растворяют в 150 *л* воды и нагревают с 90 *кг* конц. $H_2SO_4$ в течение 6 час. при 100—102°, охлаждают до 20° и разбавляют водой до уд. веса 1,15. Затем через смесь пропускают $NH_3$ (газ) до pH 8—8,5, смешивают с 2300 *л* безводн. $CH_3OH$, отфильтровывают (или центрифугируют) выпавший осадок $(NH_4)_2SO_4$, добавляют к р-ру 6 *л* 30%-ной $H_2O_2$, выдерживают в течение 12—24 час. и упаривают до начала кристаллизации. Выпавшую I отфильтровывают (или центрифугируют) и промывают безводн. $CH_3OH$. После сушки получают 20—25 *кг* I с содержанием золы < 0,2% и т. пл. 201—202°. Проводят аналогичный опыт, добавляя к р-ру после $H_2O_2$ небольшое кол-во $Ba(OH)_2$ для удаления из р-ра ионов $SO_4^{--}$. Получают I с т. пл. 202—204°, содержанием золы < 0,3% и ионов $SO_4^{--}$ < 0,1%. Вместо $H_2O_2$ к р-ру, нагретому до 50°, добавляют активированный или животный уголь. Приведены схема и описание устройства для упаривания спирт. раствора. А. Мышкин

6Л84. **Способ получения чистой ε-аминокапроновой кислоты.** Körösi Jenö. Verfahren zur Herstellung reiner ε-Aminocapronsäure. Пат. ГДР 18334, 8.03.60.—Получаемую гидролизом ε-аминокапроновую к-ту (I), содержащую NaCl, очищают перекристаллизацией из 50—70%-ного водн. р-ра диметилформамида (II). 56,5 *г* гидролизуемого материала (напр., ε-капролактама) кипятят 5 час. с 81 *мл* конц. HCl и 50 *мл* воды при 130—140°, р-р обрабатывают 30—40%-ным NaOH до pH 7—8, подкисляют HCl (1 : 1) до pH 6 и выпаривают в вакууме. Остаток (135 *г*), содержащий 50% NaCl и 50% I, кипятят 2 часа с 300 *мл* 90%-ного $CH_3OH$, отфильтровывают NaCl (49 *г*), фильтрат выпаривают и полученную (66—70 *г*) неочищ. I, т. пл. 198—202°, содержащую в золе ~10% NaCl, растворяют в 2-кратном кол-ве 50%-ного (по объему) II при 100°, р-р охлаждают, выдерживают несколько часов при 0°, отфильтровывают I, промывают $CH_3OH$ и сушат при 100°, получают очищ. I с выходом 60—65%, содержание NaCl 0,03—0,1%. Для получения особо чистой I ее перекристаллизовывают еще раз из 70%-ного II. К. Смирнов

6Л85. **Способ получения 2-метил-2-*н*-пропилпропандиол-1,3-дикарбамата.** Horváth Tibor, Lázár Árpád, Somogyi Tibor. Eljárás 2-metil-2-n. propil-1,3-propándiol-dikarbamát előállítására. [Gyógyszeripari Kutató Intézet]. Венг. пат. 145441, 15.11.59.—2-метил-2-*н*-пропилпропандиол-1,3-дикарбамат (I) получают р-цией 2-метил-2-*н*-пропилпропандиола-1,3 (II) с этилуретаном при нагревании в кислой среде в присутствии 1—4% галогенидов Al. Смесь 90 *г* II, 144 *г* этилуретана, 0,3 *г* Al (фольги) и 50 *мл* дихлорэтана нагревают при перемешивании до 145°, отгоняя последний, и прибавляют 0,9 *г* $AlCl_3$, перемешивают 4 часа при 150—160° в токе инертного газа в вакууме, затем смесь охлаждают до 80°, кипятят с активированным углем в 320 *мл* 18%-ного спирта, уголь отфильтровывают, промывают 3 × 30 *мл* 18%-ного горячего спирта до отрицательной р-ции на Cl-ион и получают 112 *г* (выход 74,4%) I, т. пл. 106°. М. Коловертнова

6Л86. **Способ получения дитиокарбамата аммония.** Hubicki Włodzimierz. Sposób wytwarzania dwutiokarbaminianu amonowego. Польск. пат. 39772, 16.04.57.—Дитиокарбамат аммония получают действием $CS_2$ на р-р неорганич. $NH_4$-соли в $NH_3$ в присутствии или отсутствие воды. К р-ру 100 *г* $NH_4NO_3$ и $NH_3$ (молярное соотношение 1 : 2) при 18° и нормальном давлении прибавляют 91 *г* $CS_2$. Смесь интенсивно перемешивают и пропускают через нее в течение 10 мин. $NH_3$-газ. Через ~3 часа выделившийся $NH_2C(S)SNH_4$ отфильтровывают и промывают. Т. Будкевич

6Л87. **Способ получения солей высших алкансульфокислот с аминокислотами.** Утими Исаму, Сативаки Тикара, Баба Тацунори, Такэути Тацуо. [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4998, 13.06.59.—Соли высших алкансульфокислот с 8—20 атомами C с аминокислотами получают смешением их или смешением их солей в среде органич. или водн. р-рителя. Указанные соли получают для превращения аминокислот, имеющих питательное или лечебное значение в устойчивую форму. 3,1 *г* гексадекансульфокислоты (I) растворяют в 30 *мл* эфира, прибавляют 1,5 *г* метионина (II), выделившиеся кристаллы отфильтровывают и кристаллизуют из ацетона, получают 3,6 *г* соли I + II, выход 78,3%, т. пл. 94—104°. Аналогично получают соли (указаны исходные в-ва, выход в % и т. пл. в °C): тетрадекансульфокислота (III), II, 99,1, 118—120; додекансульфокислота (IV), II, 40, 116—118; декансульфокислота (V), II, 81,8, 105—110; IV; глицин (VI), 69,7, 96—100; V, VI, 60,0, 102—104; I, лейцин, 52,3, 95—97; III, хлоргидрат II, 46,5, —. 2,7 *г* Na-соли IV и 1,9 *г* хлоргидрата II растворяют в 10 *мл* воды при нагревании до 40°, сушат и кристаллизацией остатка из теплого ацетона выделяют 1,8 *г* соли II + + IV, выход 45%. С. Петрова

6Л88. **Способ получения формосульфамидов.** Novotný Ludvík, Cech Josef. Způsob přípravy formosulfonamidů. Чехосл. пат. 89490, 15.04.59.—Формосульфамиды получают р-цией сульфамидов и $CH_2O$ в среде разб. водн. $NH_3$ при 100°. 100 *г* сульфаниламида

амида растворяют в 700 *мл* воды с добавкой $NH_3$ до pH 8,5. Р-р нагревают до 95°, фильтруют через активированный уголь, добавляют к фильтрату 70 *мл* 40%-ного $CH_2O$ и, перемешивая смесь при 85—90°, в течение 15 мин. приливают к ней 70 *мл* $CH_3COOH$. После охлаждения р-ра (при перемешивании) до 15° отфильтровывают осадок, промывают его дистил. водой, сушат и получают 99,5 *г* продукта с т. п. 216—217°. Аналогично из 100 *г* сульфанилмочевины получают 95 *г* продукта с т. пл. 203—205° (при разложении).

А. Мышкин

6Л89. **Способ сульфирования органических соединений.** Oláh György, Kuhn István. Eljárás szerves vegyületek szulfonálására. Венг. пат. 145666, 30.11.59.—Сульфирование органич. ароматич. соединений проводится с помощью сульфониевых солей, полученных по схеме: $SO_3 + HF + BF_3 \rightleftharpoons [SO_3H]^+ + BF_4^-$, $[SO_3H]^+ + BF_4^- + RH \rightarrow RSO_3H + HF + BF_3$, где R — алифатич. или ароматич. радикал. М. Коловертнова

6Л90. **Способ получения диэфиров сульфодифторуксусной кислоты.** Кнунянц И. Л., Сокольский Г. А., Дмитриев М. А. Авт. св. СССР 125554, 15.01.60.—Диэфиры сульфодифторуксусной к-ты (I к-та) получают р-цией тетрафторэтан-β-пиросультона (II) с алкоголем. К 10 вес. ч. сухого $CH_3OH$ при 0—5° и перемешивании прибавляют порциями 26 вес. ч. II, реакционную смесь трижды промывают ледяной водой порциями по 20 вес. ч. Нижний слой отделяют, сушат над $MgSO_4$ и фракционируют сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме. Выделяют две фракции: 4,3 вес. ч. диметилового эфира сульфотрифторуксусной к-ты и 15,1 вес. ч. диметилового эфира I (выход 74%), т. кип. 83—85°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,3990, $d_4^{20}$ 1,4895. Аналогично получают диэтиловый эфир I (выход 70%), т. кип. 103—104°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,3939, $d_4^{20}$ 1,3482. Диэфиры I используют в качестве исходных соединений для получения фторсодержащих пластмасс.

Т. К.

6Л91. **Способ получения ацеталей S-замещенного γ-тиомасляного альдегида.** Хаттори Сабуро, Минагава Рюя. [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2213, 9.04.59.—Ацетали S-замещ. γ-тиомасляного альдегида (I) получают присоединением меркаптанов к ацеталям винилацетальдегида (II альдегид) в присутствии перекисей, соединений Hg и органич. оснований, а также при облучении активирующим светом в качестве катализатора. К 72 ч. диэтилацеталя II (III) и 0,35 ч. HgO прибавляют 12 ч. охлажд. $CH_3SH$, встряхивают ~40 час. при 20°, отфильтровывают катализатор и перегонкой в вакууме выделяют 32 ч. III и 44,5 ч. диэтилацеталя γ-метилмеркаптомасляного альдегида (IV масляный альдегид), выход 93%, т. кип. 88°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4537, 116 ч. диметилацеталя II и 15 ч. $CH_3SH$ в кварцевом сосуде встряхивают в течение ~50 час. при прямом солнечном освещении и аналогично выделяют 46,5 ч. диметилацеталя γ-метилмеркапто-IV, выход 91%, т. кип. 70°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4600. Аналогично получают I (указаны выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): диэтилацеталь γ-этилмеркапто-II, 84, 100/4, 1,4541; диметилацеталь γ-(*n*-метилфенилмеркапто)-II, —, 118—120°/0,1, —[2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 99—100°]; диметилацеталь γ-(*н*-октилмеркапто)-II, —, 130—132/0,1, —[2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 84—85°]. I пригодны в качестве текстильных вспомогательных в-в или промежуточных продуктов синтеза лекарственных препаратов

С. Петрова

6Л92. **Способ связывания ионов.** Zech John D. Sequestering process. [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2868724, 13.01.59.—Описан способ связывания ионов поливалентных тяжелых металлов, атомный номер которых >24, основанный на образовании комплексов этих ионов с каким-либо из карбоксиалкилгекситиламинов общей ф-лы $(C_6H_{12}O_5)$—N-{[—R]$_a$[—$C_nH_{2n}COOY$]$_b$-[—CH(COOY)$CH_2COOY$]$_c$[—CH$(COOY)_2$]$_d$} (I), где число COOH-групп 2, радикал $(C_6H_{12}O_5)$ — гексанпентольный остаток гекситиламина, R = H, $C_1$—$C_3$-алкил или $C_2$—$C_3$-оксиалкил, Y = H или щел. металл, $n$ = 1—2, $a$ = 0—1, $b$ = 0—2, $c$ = 0—1, $d$ = 0—1 и сумма $a + b + c + d = 2$. I являются высокоизбирательными комплексообразующими агентами, которые можно применять в широких пределах pH (от 4 до 11), в чем I далеко превосходит соли этилендиаминотетрауксусной к-ты. В таблицах приведены показатели комплексообразующей способности N-метил-N-карбоксиметилглюкамина, N-метил-N-карбоксиэтилглюкамина, N-этил-N-карбоксиметилглюкамина, глюкаминодиуксусной к-ты (II) и N-метил-N-глюциламиноянтарной к-ты в разб. водн. р-рах и в конц. и разб. щел. р-рах на примерах с солями $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Ni^{2+}$ и $Pb^{+}$. II получают следующим способом: 33,4 *г* $CH_2ClCOOH$ растворяют в 100 *мл* воды, нейтрализуют при 0—2° р-ром 14,5 *г* NaOH в 50 *мл* воды, прибавляют 32 *г* глюкамина, нагревают до 80° и выдерживают 1 час при 101° (т-ра повышается до указанной вследствие экзотермич. р-ции), охлаждают и разбавлением дистил. водой до 250 *мм* получают р-р II (0,7 *моля/л*). Для получения 1 *М* р-ра N-метил-N-глюциламиноянтарной к-ты к смеси 98 *г* малеинового ангидрида и 200 *мл* воды прибавляют при охлаждении и размешивании р-р 81 *г* NaOH в 150 *мл* воды, затем 195 *г* N-метилглюкамина, нагревают до 109°, кипятят 21 час и по охлаждении разбавляют до объема 1 *л* дистил. водой. Аналогично могут быть приготовлены р-ры других N-замещ. N-глюциламиноянтарных к-т. I применимы в произ-вах мыл, моющих средств, текстиля (отварка, мерсеризация, отбелка, крашение и т. п.), жиров и масел, косметич. средств, каучука, кожи, бумаги и т. д.

О. Черновцов

6Л93. **Способ получения и аппаратура для промышленного производства метилбората без перегонки.** Procédé et dispositif pour la préparation industrielle des borates de méthyle sans distillation. [Albert-Jean-Ducamp, Charles-Paul Gache]. Франц. пат. 1203953, 22.01.60.—Описан способ промышленного получения 30—70%-ного р-ра $B(OCH_3)_2OH$ (I) в $CH_3OH$. В цилиндрич. реактор (РТ) емк. ~130 *л* помещают 100 *л* безводн. $CH_3OH$, на дно насыпают 2 *кг* безводн. $ZnSO_4$ (или $CuSO_4$, декстрина, карбоксиметилцеллюлозы). Перфорированный Al-сосуд с 10 *кг* безводн. $B_2O_3$ вносят в РТ и подвешивают на крючках так, чтобы он находился в верхней трети слоя $CH_3OH$. Сверху РТ накрывают крышкой с полой трубкой, сообщающейся с атмосферой, для конденсации паров I и $CH_3OH$, выделяющихся в результате экзотермич. р-ции образования I. Вода и I, образующиеся при взаимодействии $CH_3OH$ и $B_2O_3$, опускаются на дно реактора, вытесняя $CH_3OH$, $ZnSO_4$ связывает воду. По окончании р-ции сифонируют 105 *л* безводн. и прозрачного р-ра I.

Н. Кульбовская

6Л94. **Улучшение способа производства триметилбората.** Mason Ronald George. Improvements in or relating to the production of trimethyl borate. [A. Boake Roberts and Co. Ltd]. Англ. пат. 818062, 12.08.59.—Триметилборат (I) получают при р-циях $H_3BO_3$ с $CH_3OH$ в присутствии поглощающих воду в-в. Отогнанную из продукта р-ции азеотропную смесь (АС) I с $CH_3OH$ далее обрабатывают в-вами, образующими с $CH_3OH$ нерастворимые в I соединения. Из последней смеси I выделяют разгонкой. В качестве поглощающих воду агентов и одновременно акцепторов $CH_3OH$ пригодны $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_2$, $MgSO_4$ и $ZnSO_4$. В случае рециклизации различных фракций, состоящих в основном из смеси I с $CH_3OH$, и при рециклизации соединений $CH_3OH$ с акцепторами $CH_3OH$ (с примесью I) выход I достигает 95% (на $CH_3OH$) или 94% (на $H_3BO_3$). Способ может быть непрерывным. Смесь 5 молей $H_3BO_3$, 25 молей $CH_3OH$ и 2,5 моля $CaCl_2$ нагревают до 60—65°. В течение 3 час. с помощью фракционной

колонны из смеси отбирают 640 *г* АС с т. кип. 54,5° (74,7 вес.% I). Затем быстро отгоняют фракцию с т. кип. 54,5—64,7° и с содержанием 15 вес.% I. Последнюю фракцию (26 *г* I и 173 *г* $CH_3OH$) направляют на повторную этерификацию. 640 *г* АС перемешивают 30 мин. с 64 *г* $CaCl_2$. Смеси дают отстояться в течение 30 мин., нижний слой (230 *г*), содержащий 64 *г* $CaCl_2$, 51 *г* I и 115 *г* $CH_3OH$ присоединяют к очередной загрузке, направляемой на этерификацию. 474 *г* верхнего слоя (427 *г* I и 47 *г* $CH_3OH$, с применением большего кол-ва $CaCl_2$ содержание I в этом слое может быть доведено до 92 вес.%) фракционируют и получают 180 *г* АС, т. кип. 54,5° (45 *г* $CH_3OH$ и 135 *г* I), 10 *г* фракции с т. кип. 54,5—68° (80% I) и 284 *г* I, т. кип. 68—68,7°. Две легкие фракции присоединяют к АС, полученной из следующей загрузки. При однократном проведении процесса выход I 80%. Дан пример непрерывного получения I. М. Каплун

6Л95. **Способ получения бортриалкильных соединений вместе с высокоактивной окисью алюминия.** Köster Roland. Verfahren zur Herstellung von Bortrialkylen neben hochaktivem Aluminiumoxyd. [Studiengesellschaft Kohle m. b. H.]. Пат. ФРГ 1056127, 08.10.59.—Вещества ф-лы $R_3B$ (Ia—б), где R — алкил (а $R = C_2H_5$, б $R = н\text{-}C_3H_7$) получают по схеме $B_2O_3 + I \rightarrow (RBO)_3$ (II) (циклич. ангидрид алкилборной к-ты). $II + 2AlR_3$ (III, а $R = C_2H_5$) $\rightarrow 3\ I + Al_2O_3$ или (суммарно) $B_2O_3 + 2AlR_3 \rightarrow 2I + Al_2O_3$. Р-ции протекают весьма энергично. Рекомендуется вести процесс при ~20° или ниже и (желательно) в р-рителях (насыщ. углеводороды, эфир или I). Для завершения р-ции допустимо нагревание смеси до 150°. Образующаяся при р-ции $Al_2O_3$ выпадает в виде геля только при введении в смесь приблизительно стехиометрич. кол-ва III. Способ может быть непрерывным. 98 *г* Ia и 70 *г* $B_2O_3$ нагревают в автоклаве при 250—300° (4—5 час.). К полученному II, $R = C_2H_5$, (1 моль) в колбе емк. 750 *мл* с нисходящим холодильником в течение 1 часа прибавляют по каплям и при перемешивании 2 моля IIIa (начальная т-ра смеси ~20°). К концу прибавления IIIa т-ра повышается до 94—95° и выпадает гель $Al_2O_3$, затрудняющий перемешивание. Образующийся Ia отгоняется при перемешивании. Остатки Ia удаляют в вакууме и получают 280 *г* Ia, выход 95%, т. кип. 94—95°, и ~100 *г* $Al_2O_3$ в виде бесцветной глинистой гелеобразной массы. Аналогично синтезируют Iб, выход 93%, т. кип. 45°/12 *мм* (продукт загрязнен небольшим кол-вом II, $R = н\text{-}C_3H_7$, т. кип. 90°/12 *мм*, от которого может быть очищен фракционированием в вакууме). Приведена технологич. схема. М. Каплун

6Л96. **Способ получения магнийорганических производных.** Normant Henri. Procédé de préparation de dérivés organomagnésiens. [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1171022, 21.01.59.—Найдено, что Mg-органич. производные этиленовых и ацетиленовых галоидуглеводородов можно получать не только в среде циклич. эфиров (тетрагидрофурана, тетрагидропирана) или их гомологов, но и в полных простых эфирах диэтиленгликоля (I гликоль). 1 *г-атом* Mg помещают в 150 *мл* этилового эфира I (II), прибавляют кристаллик $J_2$ и затем пропускают 1 моль 1-бромпропена-1 в 150 *мл* II и нагревают при 80° в течение 50 мин. Полученный $CH_3CH{=}CHMgBr$ р-цией с октиловым альдегидом при охлаждении превращают в гептилпропенил-1-карбинол, выход 74% на альдегид. Аналогично получают Mg-производные. $C_6H_5Br$, из которого при гидролизе получают $C_6H_6$ с выходом 70%, α-хлорнафталина и нафталин с выходом 75%, α-метил-β-бромстирола и α-метилстирол с выходом 75%. Из 1 моля 1-бромбутилацетилена в ди-*н*-бутиловом эфире I готовят Mg-производное, конденсацией которого с 0,7 моля $CH_3CHO$ получают метилгексинилкарбинол, выход 81%, т. кип. 84°/16 *мм*. Аналогично получают Mg-производное из бромфенилацетилена, а из последнего с $CH_2{=}CH{-}CH_2Br$ фенилаллилацетилен, выход 82%, т. кип. 95°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5584, $d_4^{20}$ 0,956. С. Якушкин

6Л97. **Получение ртутноорганических соединений.** Baldoni Andrew A., Miyashiro James J. Preparation of organo mercuric compounds. [Morton Chemical Co.]. Пат. США 2914451, 24.11.59.—RHgJ, где R — низший алкил, получают р-цией Hg с избытком RJ в присутствии катализатора (КТ) [$J_2$, $(Hg)_2J_2$, $HgJ_2$] при облучении светом длины волны 2536—8000 Å и перемешивании. Время протекания р-ции зависит от интенсивности освещения, кол-ва КТ и перемешивания, примеси сульфидов замедляют р-цию. Для удаления сульфидов $CH_3J$ обрабатывают 1% активированного угля или $CaCl_2$. RHgJ легко превращают в RHgOH, $RHgNO_3$, RHgCl, $RHgOCOCH_3$. 0,498 *г-атома* Hg, 0,0315 моля $J_2$ и 2,64 моля $CH_3J$ перемешивают и освещают электрич. лампой, р-ция образования $CH_3HgJ$ заканчивается через 2 часа при т-ре кипения смеси 42,5—45°. Освещение выключают, добавляют 0,466 *г-атома* Hg и перемешивают, поддерживая кипение 1 час, отфильтровывают $Hg_2J_2$, промывают 228 ч. $CH_3J$. Осадок $Hg_2J_2$, содержащий 0,435 атома Hg, 0,063 атома Hg в виде $Hg_2^{2+}$, 0,0315 моля $J_2$ в составе $Hg_2J_2$, вновь вводят в реактор, добавляют 375 ч. $CH_3J$ и повторяют процесс. К фильтрату и промывным «водам» добавляют 200 ч. воды, перемешивают и отгоняют $CH_3J$ (выделяют 96% от взятого кол-ва $CH_3J$), оставшуюся водн. суспензию $CH_3HgJ$ обрабатывают 75 ч. водн. AgO, перемешивают 3 часа при 50—60°, фильтруют, осадок AgJ промывают 250 ч. воды. Получают 550—600 ч. водн. р-ра, содержащего 109 ч. $CH_3HgOH$, выход ~100%. Осадок AgJ перемешивают с 326 ч. воды ~30 мин., затем добавляют 32,6 ч. Zn-пыли в течение 15 мин., перемешивают ~1,5 часа, подкисляют конц. HCl, если образуется осадок, добавляют Zn-пыль и перемешивают, по окончании р-ции подкисляют 71 ч. конц. HCl до pH 1,0, перемешивают 2 часа, центрифугируют, осадок Ag промывают горячей водой до отрицательной р-ции на галоид. Ag растворяют в 116 ч. $HNO_3$ (*d* 1,42), разбавляют 109 ч. воды, нагревают паром 30 мин., подщелачивают 35%-ным р-ром NaOH, осадок AgO центрифугируют, отмывают от щелочи, выход AgO ~100%. К р-ру $ZnJ_2$, полученному после отделения Ag, приливают р-р NaOH до pH 5, перемешивают при 50° и медленно добавляют 63 ч. $(CH_3)_2SO_4$, нагревают до 70°, отгоняют 60 ч. $CH_3J$. К водн. суспензии $CH_3HgJ$, полученной после отгонки $CH_3J$, добавляют р-р 75 ч. Hg в 106,5 ч. $HNO_3$ и 50 ч. воды, смесь перемешивают 1 час при 35—40°, фильтруют, осадок промывают 300 ч. воды, в водн. р-ре получают $CH_3HgNO_3$ с выходом ~100%. Обрабатывая р-р $CH_3HgNO_3$ избытком NaCl, получают осадок $CH_3HgCl$ с выходом ~100%. Суспензию $CH_3HgJ$ обрабатывают стехиометрич. кол-вом $(CH_3COO)_2Hg$, отфильтровывают $HgJ_2$, р-р содержит $CH_3HgOCOCH_3$. Н. Кульбовская

6Л98. **Способ получения алюминийорганических соединений.** Ziegler Karl, Gellert Hans-Georg. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumkohlenwasserstoffen. [Karl Ziegler]. Пат. ФРГ 1038043, 26.02.59.—Al реагирует с $H_2$ и с в-вами ф-лы $R(R')C{=}CH_2$ (Ia—б), где R и R' — одинаковые или различные углеводородные остатки (R и R' могут входить в циклич. систему) (а R и $R' = CH_3$; б $R = C_4H_9$, $R' = C_2H_5$) с образованием в-в ф-лы $Al(CH_2CHRR')_3$ (IIa—б, а R и $R' = CH_3$; б $R = C_2H_5$, $R' = C_4H_9$) и ф-лы $HAl(CH_2CHRR')_2$ (III). При взаимодействии II и III с $CH_2{=}CHR''$ (R'' — углеводородный остаток), а также с циклоолефинами с 4—8 атомами C и по крайней мере с одной двойной связью в цикле, идет р-ция по схеме $II + 3CH_2{=}CHR'' \rightleftarrows 3\ I + Al(CH_2CHR'')_3$. В качестве катализаторов можно использовать мелкораздробленные металлы (напр., Ni). Р-ции начинаются при 70° и быстро протекают при 120—130°. В случае применения высококипящих олефинов можно использовать инертные р-рители (напр., $C_6H_6$). 97 *г* IIa смешивают в атмосфе-

ре $N_2$ с 340 *г* **Iб**, т. кип. 120°. Смесь нагревают до кипения и отгоняют выделяющийся **Iа.** За 3 часа получают 75 *г* **Iа** (теоретич. выход 82 *г*). Из остатка удаляют летучие в-ва при т-ре бани <90°, сначала при слабом разрежении и затем в полном вакууме водоструйного насоса. В остатке получают 171 *г* почти чистого **IIб.** Аналогично из **IIа** и додецена-1 получают дидодецилалюминийгидрид, т. пл. 30—35°. Приведено еще несколько аналогичных примеров. Даны примеры с использованием в качестве р-рителей гексана и $C_6H_6$ и в качестве катализатора коллоидного Ni. Из Al(*изо*-$C_6H_{13}$)$_3$ (получение из Al, $H_2$ и 2-метилпентена-1 в присутствии $(C_2H_5)_2AlCl$, см. РЖХим, 1958, № 17, 58349) и пропилена (110°, 49 и затем 25 *ати*) синтезируют $(C_3H_7)Al$, выход ~100%, т. кип. 65°/0,1 *мм.* Получаемые по настоящему способу Al-органич. соединения являются ценными промежуточными продуктами. Так, при р-циях их с $O_2$, галоидами, $SO_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $SiF_4$ и $BF_3$ могут быть синтезированы соответственно спирты, алкилгалогениды, сульфиновые к-ты (а из последних сульфокислоты и меркаптаны), Cd-, Hg-, Si- и B-органич. соединения. Н. Маторина

6Л99. **Способ получения галоидалкильных соединений алюминия.** Жигач А. Ф., Антонов И. С., Казаков Е. Б., Фрайман Р. С. Авт. св. СССР 110579, 25.02.60.—Для осуществления непрерывного и безопасного проведения процесса галоидалкил вводят в р-цию в газообразном виде, а в качестве источника Al применяют стружку дюраля марки Д 6 и р-цию ведут при ~50°. Опыт проводят в колонне из нержавеющей стали, снабженной герметич. питателем для подачи стружки дюраля, нагревательной рубашкой и барботером. В колонну загружают 2 *кг* дюралевых стружек толщиной 0,15 *мм* и 15 *кг* эквимолярной смеси $C_2H_5AlCl_2$ и $(C_2H_5)_2AlCl$ и нагревают до 50°, вводят $C_2H_5Cl$ со скоростью 700 *л* в 1 час. По мере образования продукта р-ции он стекает через фонарь в сборник. Каждый час добавляют 0,4 *кг* стружки. За 122 часа получено 208 *кг* эквимолярной смеси хлоридов. Т. К.

6Л100. **Ацилоксипроизводные оксиалкокси(арилокси)алюминия и продукты их конденсации.** Rinse Jacobus. Hydroxy-, R-oxy-aluminium acylates and condensation products thereof. [J. W. Ayers & Co.]. Пат. США 2913468, 17.11.59.—При взаимодействии алкоголятов Al с 1 молем органич. к-ты образуются моноацилоксипроизводные диалкоксиалюминия. Эту р-цию проводят в две стадии, нагревая сначала алкоголят алюминия в органич. неполярном р-рителе до гомогенизации с органич. к-той в молярном отношении 1 : 1, и затем отгоняя выделившийся при р-ции спирт под конец в вакууме при ~150°. Полученное моноацилоксипроизводное обрабатывают эквимолярным кол-вом воды и получают соединение ф-лы RCOOAl(OR′)OH [**Iа—г**, **а** RCOO — остаток олеиновой к-ты, $R' = (CH_3)_2CH$; **б** $R = C_{17}H_{35}$, $R' = (CH_3)_2CH$; **в** $R = C_7H_{15}$, $R' = C_6H_5$; **г** $R = C_6H_5$, $R' = (CH_3)_2CH$], где R могут быть также углеводородные остатки других насыщ. и ненасыщ. $C_2$—$C_6$-кислот. **I** при нагревании до ⩾160° претерпевает термоконденсацию с образованием полимерных в-в. В качестве алкоголята Al предпочтительнее использовать (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ (**II**), который может быть превращен в жидкость переохлаждением расплава **II.** В жидком состоянии **II** представляет собой высокоактивный мономер, в отличие от твердого тетрамера **II**, т. пл. 118°. Р-р 204 *г* порошка **II** в 200 *мл* уайт-спирита смешивают с 280 *г* олеиновой к-ты и смесь перемешивают при 60—70° до полной гомогенизации. Затем р-р нагревают при 100° для отгонки *изо*-$C_3H_7OH$ (**III**) и р-рителя, остатки которых удаляют в вакууме при 160°, получая жидкий диизопропоксиолеат Al. К 422 *г* последнего прибавляют 18 *г* воды и 50 *г* **III** и нагревают при 150° до отгонки 110 *г* **III**, получая в остатке **Iа.** Для проведения термоконденсации **Iа** нагревают 30 мин. при 200°, получая вязкое масло, обладающее отличными смачивающими и суспендирующими свойствами для пигментов. Аналогично получают **Iб.** 204 *г* **II** измельчают вместе с 94 *г* $C_6H_5OH$ и затем отгоняют 60 *г* **III.** Из продукта р-ции аналогично вышеописанному получают **Iв.** 204 *г* холодного жидкого **II** прибавляют к 122 *г* $C_6H_5COOH$, перемешивают до гомогенизации и при 150° отгоняют 60 *г* **III**, получая диизопропоксибензоат Al. Прибавляют воду в молярном соотношении 1 : 1 и **III** до образования однородной массы и постепенно нагревают до 200° с отгонкой **III**, получая продукт термоконденсации **Iг.** Продукты термоконденсации **I** являются хорошими смачивателями и диспергаторами. Л. Макарова

6Л101. **Способ получения триметилсилана.** Кумада Макото. [Токё Сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 2161, 9.04.59.—$(CH_3)_3SiH$ (**I**) получают р-цией $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$ (**II**) с HCl-газом при нагревании. Через кварцевую трубку (диам. 4 *см*, длина 100 *см*), обогреваемую в электрич. печи до 600°, 4 часа пропускают 50 *г* **II** и избыток сухого HCl-газа, выходящие газообразные продукты охлаждают в холодильнике и собирают в ловушке (—60°), при перегонке выделяют 12 *г* **I**, т. кип. 6°, 37 *г* $(CH_3)_3SiCl$, т. кип. 57,5° и 7 *г* непрореагировавшего **II.** С. Петрова

6Л102. **Способ получения органических хлорсиланов.** Lengyel Béla, Székely Tamás. Eljárás szerves klórszilánok előállítására. Венг. пат. 145210, 15.09.59.—Хлорсиланы ф-лы $R_{4-x}SiCl_x$, где R — алкил, $x = 1$—3, получают из $SiCl_4$ и алкилалюминийгалогенидов. 2,9 моля $SiCl_4$ и 2,1 моля $(CH_3)_3Al_2Cl_3$ ($R_2AlCl : RAlCl_2 = 1 : 1$) загружают в кислотоупорный автоклав, нагревают в течение 2 час. до 250° и выдерживают при этой т-ре 23 часа. Выход хлорсиланов 82%, считая на $SiCl_4$; соотношение R : Si в полученном продукте 1,7; содержание $(CH_3)_2SiCl_2$ 15%, $CH_3SiCl_3$ 5%. М. К.

6Л103. **Получение алкилсиланов реакцией Гриньяра в присутствии циклических эфиров.** Ramsden Hugh E., Rosenberg Sanders D. Preparation of alkyl silanes by the grignard reaction empolying cyclic ethers. [Metal & Thermit Corp.]. Пат. США 2872471, 3.02.59.—Алкилсиланы $RR'_bR''_cR'''_dSiX_{3-(b+c+d)}$, где R, R′, R″, R‴ = H или углеводородный радикал; *b*, *c* и $d = 0$—1, $b + c + d \leqslant 3$, X — галоид, алкокси- или арилоксигруппа, получают при взаимодействии органосиланов общей ф-лы $R'_bR''_cR'''_dSiX_{4-(b+c+d)}$ с алкилмагнийхлоридом в присутствии циклич. эфиров [тетрагидрофуран (**I**), тетрагидропиран, 2-этокситетрагидропиран, дигидропиран, N-метилморфолин и т. д.]. 1 *л* р-ра 6250 *г* додецилхлорида (**II**) в 6480 *г* **I** прибавляют к 754 *г* Mg-стружки, добавляют для инициирования р-ции 10 *г* $C_2H_5Br$, нагревают и добавляют остальное кол-во р-ра **II** с такой скоростью, чтобы смесь кипела. Кипятят 6 час., приливают р-р 1005 *г* $SiCl_4$ в 7,570 *л* ксилола (**III**), добавляют еще 30,28 *л* **III**, отгоняют **I** (100—135°), остаток кипятят 7 дней и гидролизуют при охлаждении ледяным 5%-ным р-ром HCl, удаляют водн. слой, органич. слой сушат $Na_2SO_4$, фильтруют, отгоняют при 135—165° р-ритель, остаток перегоняют в вакууме, выделяют следующие фракции (т. кип. в °С/*мм*): А) смесь **III**, додекана и **II** 25—180/1; Б) дидодекан 180—220/1; В) 808 *г* смеси дидодекана, тридодецилсиланола (**IV**) и тетрадодецилсилана (**V**) 220—275/0,5; Г) 2904 *г* смеси **IV** и **V** 275—320/0,5; Д) 844 *г* кубовых остатков — гексадодецилсилоксан и другие силоксаны. Из фракции Г после повторной перегонки выделяют 2080 *г* (47,6%) **V**, т. кип. 302—308°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4628, $d_4^{25}$ 0,8310. 25 *мл* р-ра 510 *г* лаурилхлорида в 540 *г* **I** прибавляют к 60,8 *г* Mg, добавляют для инициирования р-ции 0,5 *мл* $C_2H_5Br$ и приливают остальной р-р лаурилхлорида, кипятят 3 часа и полученный р-р приливают в течение 2,5 часа при перемешивании к р-ру 1000 *г* (5,89 моля) $SiCl_4$ в 2 *л* *н*-гептана (т. кип. 98,89°), кипятят 1 час, оставляют на ~12 час., отфильтровывают $MgCl_2$, промывают его 200—250 *мл* геп-

тана, отгоняют р-ритель, остаток перегоняют, выделяют 449,3 *г* (59,5%) додецилтрихлорсилана и 63,1 *г* (11,6%) бисдодецилхлорсилана. Аналогично получены октадецилтрихлорсилан, диметилдиоктадецилсилан, диметилдидодецилсилан, тетрадодецилсилан, диоктадецилдиэтилсилан, диэтилдихлорсилан, децилэтилэтоксисилан, додецилтриэтоксисилан, октадецилдиэтилфеноксисилан, трибутилсилан, дибутилхлорсилан. Полученные в-ва применяются для приготовления смазочных в-в и гидравлич. жидкостей. Л. Волкова

**6Л104. Способ разделения кремнийорганических соединений.** Hyde James F., Brown Paul L. Method of separating organosilicon compounds. [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2902507, 1.09.59.—Предложен способ разделения смесей моно-, ди-, три- и тетрахлорсиланов. Смесь органохлорсиланов обрабатывают под давлением водн. HCl с конц-ией $\geqslant$ 50 вес.%. При этом происходит частичный гидролиз органохлорсиланов с образованием летучих продуктов из моно- и дихлорсиланов и нелетучих — из три- и тетрахлорсиланов. Смесь после гидролиза разделяют на водн. и силоксановый слои и разгонкой последнего выделяют моно- и дихлорсиланы и продукты их частичного гидролиза — полидиорганосилоксаны небольшого мол. веса с концевыми атомами Cl. Разделение водн. и силоксанового слоев желательно проводить таким образом, чтобы конц-ия HCl в водн. слое не уменьшалась (быстрое разделение или работа под давлением HCl). Разделению можно подвергать также соответствующие силоксаны, которые в процессе указанной обработки расщепляются HCl с образованием хлорсиланов и хлорсилоксанов. Предлагаемым способом могут быть эффективно разделены смеси $(CH_3)_3SiCl$ (I), $(CH_3)_2SiCl_2$ (II), $CH_3SiCl_3$ (III) и $SiCl_4$; $CH_3SiHCl_2$ и III; 3,3,3-трифторпропилметилдихлорсилана и трифторпропилтрихлорсилана; диметил- и монофенилполисилоксанов; сополимеры триэтил-, диметил- и моноэтилсилоксанов; диэтил- и диметилсилоксанов; триметилсилоксана и $SiO_2$ и др. 3600 *г* смеси хлорсиланов (в вес.% I 5, II 90 и III 5) гидролизуют под давл. 10 *ат* с 2200 *мл* 36%-ной HCl при 7°, затем подают HCl-газ до давл. 18,7 *ат*, что соответствует конц-ии HCl в водн. фазе 62%. Через 6 час. перемешивание останавливают, водн. фазу удаляют со дна реактора и перегонкой кремнийорганич. фазы выделяют (в-во и кол-во в %): I 6,3; II 10,9; $Cl(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2Cl$ (IV) 33,6; $Cl(CH_3)_2Si[OSi(CH_3)_2]_2Cl$ (V) 20,4 и остаток 28,8. Остаток содержит все монометилсилановые производные. При снижении конц-ии HCl в водн. фазе до 51,6% кол-во неперегоняющегося остатка повышается до 65,7%. Приведен пример очистки сырого $(C_2H_5)(CH_3)SiCl_2$ перемешиванием с 36%-ной HCl. 3620 *мл* II и 586 *мл* III в 2 *л* $CHCl_3$ перемешивают с 1300 *мл* воды, вводят HCl-газ до давл. 16,5 *ат* (конц-ия HCl 54,3 вес.%) при 24°, перемешивают 20 час. и перегонкой органич. слоя выделяют (в-во, кол-во в %): II 4; IV 18,3; V 13,3; $Cl(CH_3)_2Si[OSi(CH_3)_2]_3Cl$ 5,2; остаток 60,2. Приведены другие примеры. Л. Макарова

**6Л105. Получение высокоалкилированных алкилгалоидсиланов.** Bluestein Ben A. Preparation of higher alkylated alkyl halogenosilanes. [General Electric Co.]. Пат. США 2887501, 19.05.59.—Смесь алкилгалоидсиланов, содержащая повышенное кол-во триалкилгалоидсилана и тетраалкилсилана, получают при взаимодействии галоидалкила (I) со смесью (II) Si и Ca (10—80% Ca) при 300—375° в присутствии 5—25% (от веса I) галоидводорода. II применяют в виде сплава Si и Ca или в виде смеси их порошков, II может содержать 2—20% Cu, 0,05—0,1% Zn или смесь Cu и Zn. 29 ч. $CH_3Cl$ и 9 ч. HCl пропускают в течение 4,5 часа при 350—375° над 63 ч. сплава II, смешанного с 7 ч. Cu, получают (в %) 41 $(CH_3)_3SiCl$ (III), 4 $(CH_3)_4Si$ (IV), 24 $(CH_3)_2SiCl_2$ (V), 30 $CH_3SiCl_3$ (VI). В аналогичных условиях при пропускании $CH_3Cl$ без HCl над Si, не содержащим Ca, получают <5% III и следы IV. Аналогично за 5 час. над смесью 45 ч. сплава II, 5 ч. Cu и 0,1 ч. Zn при 300° из 91 ч. $CH_3Cl$ и 5 ч. HCl получают (в %) 7,6 IV, 61,6 III, 13,1 V; 7,9 VI и 4,8 $CH_3SiHCl_2$ (VII); при 325° из 31 ч. $CH_3Cl$ и 2 ч. HCl соответственно 8,8 IV, 44,2 III, 30,8 V, 9,6 VI и 1,6 VII. Л. Волкова

**6Л106. Получение алкилхлорсиланов.** Bluestein Ben A. Preparation of alkyl chlorosilanes. [General Electric Co.]. Пат. США 2887502, 19.05.59.—Метилхлорсиланы, содержащие повышенное кол-во $CH_3SiHCl_2$ (I), получают при взаимодействии $CH_3Cl$ с Si, содержащим Cu-катализатор и Zn-промотор, в присутствии третичных алкилхлоридов, напр. *трет*-$C_4H_9Cl$ (II) или *трет*-$C_5H_{11}Cl$, при 250—500°. $CH_3Cl$ пропускают при 28° со скоростью 8—10 *г* в 1 час через реактор, содержащий II, и затем смесь $CH_3Cl$, содержащую 71 *мл* II, пропускают при 300° в течение 6—7 час. над сплавом Si-Cu-Zn (45 : 5 : 0,1), получают 31,9% $(CH_3)_2SiCl_2$ (III), 15,9% I, 38,7% $CH_3SiCl_3$ (IV), 0,5% $(CH_3)_3SiCl$ (V) и 11,1% $HSiCl_3$ (VI). Аналогично при 325° в присутствии 54 *мл* II получают 50,5% III, 11,9% I, 28,8% IV, 1,2% V и 6,3% VI. $CH_3Cl$ пропускают со скоростью 8—10 *г* в 1 час через реактор с II при 0° и полученную смесь, содержащую 12 *мл* II, пропускают над сплавом Si-Cu-Zn (46,2 : 3,7 : 0,1) в течение 2,5 часа, получают (в %) 59,9 III, 12,4 I, 22,7 IV, 1,8 V и 1,3 VI. Приведены другие аналогичные примеры. Л. Волкова

**6Л107. Диспропорционирование органосиланов.** McEntee Harry R. Redistribution of organosilanes. [General Electric Co.]. Пат. США 2887500, 19.05.59.—Активность катализатора (КТ) Na-Al-хлорида, применяемого при р-ции диспропорционирования силанов общей ф-лы $R_mSiCl_{4-m}$ и $R'_nSiCl_{4-n}$, где R и R′ — алкил или арил, $m = 1$—4, $n = 0$—3, восстанавливают при пропускании 0,5—10 вес.% (от веса силанов) безводн. $AlCl_3$, растворенного в силане. КТ можно применять на носителе (пористое стекло, пемза, $Al_2O_3$ и т. д.). Р-цию диспропорционирования проводят при 250—500°, при нормальном или повышенном давлении. К насыщ. водн. р-ру NaCl (35 *г* NaCl на 100 *г* воды) при 28° прибавляют 1000 *г* $Al_2O_3$ «Alundum», диаметр сферич. частиц 6,35 *мм*, избыток р-ра сливают и сушат при 150°, обработанный $Al_2O_3$ и эквимолярное кол-во $AlCl_3$ помещают в стальной трубчатый реактор диам. 50,8 *мм* и длиной 457,2 *мм*, нагревают 24 часа при 475°. Эквимолярные кол-ва $(CH_3)_3SiCl$ и $CH_3SiCl_3$ пропускают при 470° и атмосферном давлении над полученным КТ в течение различного времени до тех пор, пока наличие $(CH_3)_2SiCl_2$ в реакционной смеси не достигнет 50 вес.% в течение 2,3 мин. и 30 вес.% в течение 1 мин. К указанным хлорсиланам добавляют 3% $AlCl_3$ и пропускают смесь над КТ, конверсия в $(CH_3)_2SiCl_2$ повышается до 70,5% в течение 1 мин. или 65% в течение 2,3 мин. Исследовано влияние кол-ва $AlCl_3$ на активность КТ. Л. Волкова

**6Л108. Способ получения циклических силоксанов.** Gordon Arthur F. Method of preparing cyclic siloxanes. [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2884432, 28.04.59.—Низкомолекулярные циклич. органосилоксаны получают при деполимеризации высокомолекулярных силоксанов нагреванием в присутствии щел. катализатора. Сополимер, полученный при конденсации 2 молей винилметилсилоксана (I), 2 молей диметилсилоксана (II) и 0,002 моля дифенилметилсилоксана (III) в присутствии 0,338 *г* K-соли диметилсилоксана (IV), нагревают 1,5 часа при 155° и давл. 18 *мм* рт. ст. Получают 94,3% летучих жидких силоксанов, из которых при фракционировании выделяют (в %) 15,5 моновинилгепта-(V), 33,4 дивинилгекса-(VI), 13,9-тривинилпентаметилциклотетрасилоксанов и 26,6% высокомолекулярных циклич. соединений. Сополимер, полученный из (в молях) 20 I, 20 II и 0,4 III, в присутствии IV нагревают до 160° и выделяют (в %) 19,4 V, 32,3 VI и 36,2 высококипящих циклич. силоксанов

Этот остаток присоединяют к 20 молям I и 20 молям II и нагревают 7 час. при 150°. Полученный сополимер нагревают при 145° и давл. 10 *мм* рт. ст. и выделяют (в %) 16,2 V, 36,3 VI и 39,2 высококипящих циклич. силоксанов. Сополимер из (в молях) 2 фенилметилсилоксана, 6 II и 0,016 III, полученный как в предыдущем примере, нагревают до 250° при 2 *мм* рт. ст., из дистиллята выделяют 7,6% монофенилпентаметилциклотрисилоксана, 27% монофенилгептаметилциклотетрасилоксана, 7,1% монофенилнонаметилциклопентасилоксана и 12,7% высококипящих циклич. соединений. Приведены другие аналогичные примеры. С. Якушкина

**6Л109. Способ получения тетраэтилсвинца при повышенной температуре.** Baumgartner Walter E., Brace Neal O. Process for the manufacture of tetraethyllead at elevated temperatures. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2917527, 15.12.59.—$(C_2H_5)_4Pb$ (I) получают взаимодействием Na-Pb-сплава, содержащего 10,0 вес.% Na, с избытком $C_2H_5Cl$ при молярном соотношении 6 : 1—35 : 1, 130—160° в течение 5—10 мин. в присутствии на 1 моль сплава 0,02—30 мол.% $CH_3COCH_3$ или алифатич. альдегидов, кетонов, ацеталей, амидов, эфиров, спиртов. Навеску Na-Pb-сплава, мелкоизмельченного (10—40 меш) в атмосфере $N_2$, запаивают и помещают в Ni-автоклав емк. 22 *мл*, содержащий $C_2H_5Cl$ и $CH_3COCH_3$ в атмосфере $N_2$, автоклав нагревают и, встряхнув, разбивают ампулу. По окончании р-ции автоклав быстро охлаждают в бане с ацетоном и $CO_2$. Оптимальные соотношения реагентов зависят от т-ры р-ции. Так, при 130—136° применяют 2—20 мол.% $CH_3COCH_3$ и 6—35 молей $C_2H_5Cl$ на 1 моль сплава, при 146—160° 5—15 мол.% $CH_3COCH_3$, 20—35 молей $C_2H_5Cl$. Время р-ции 5—10 мин., выход I 89—92%. Н. Кульбовская

**6Л110. Способ получения дихлордиацетата титана.** Duane Donald, O'Shaughnessy James M. Methods for making titanium dichloride diacetate. [National Lead Co.]. Пат. США 2898357, 4.08.59.—Соединение ф-лы $Cl_2Ti(OOCCH_3)_2$ (I) получают при р-циях $TiCl_4$ (II) с лед. $CH_3COOH$ (III) в паровой фазе в присутствии сухих инертных разбавителей ($N_2$, воздух, $CO_2$, Ar, He). На 1 моль II берут 2 моля III (допускается также избыток одного из реагентов). Образующийся при р-ции HCl и избыток II (или III) выводится из реакционной зоны разбавителем. Т-ру в реакторе путем наружного охлаждения поддерживают ~70—<170° (лучше <150°). Пары II и III (при т-рах соответственно 140—150° и 130—140°) вводят в реактор со скоростью соответственно 77—154 *г/мин* и 45,4—95 *г/мин*. Разбавитель подают со скоростью 42,5—141,8 *л/мин* (лучше 113,5—141,8 *л/мин*). Жидкий безводн. II направляют в испаритель, из которого пары II с т-рой 142° и со скоростью 68 *г/мин* вводят в реактор. В этот же реактор одновременно (но по разным коммуникациям) подают со скоростью 40,8 *г/мин* пары III с т-рой 133° и сухой воздух (т-ра 25°) со скоростью 141,8 *л/мин*. Т-ру реактора наружным охлаждением поддерживают ~86°. В течение 8 час. получают 36,3 *кг* I в виде желтого безводн. порошка. Из полученного I путем нагревания при 850° в присутствии воздуха готовят $TiO_2$ с кристаллич. решеткой рутила. Даны примеры синтеза I в различных условиях. М. Каплун

**6Л111. Металлические производные органических фосфатов и фосфитов.** Hoff Melvern C., Fields Ellis Kirby, Watson Roger W. Metal derivatives of organic phosphates and phosphites. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2866732, 30.12.58.—Молибденовые и ванадиевые производные фосфатов и фосфитов получают р-цией окисла или сульфида Mo или V, соли молибденовой или ванадиевой к-ты и слабого основания с фосфорным соединением ф-лы $(RM)_xPM'_y(M''H)_z$ (I) (R — алкил, арил, циклоалкил, $C_3$ — $C_{30}$-аралкил; M, M', M'' = O или S, $x = 1—3$; $z = 0—2$; $y = 0—1$; $x + z = 3$) при соотношении соединения металла к I от 1 : 3 до 1 : 20 и 20—50° в присутствии $H_2O_2$ (5—90%-ный водн. р-р), взятой в кол-ве 0,2—2 вес. ч. $H_2O_2$ на 1 ч. металлич. соединения. К смеси 190 *г* динонилфосфита и 86,4 *г* $MoO_3$ добавляют при перемешивании 84 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ за 2 часа. После добавления всей $H_2O_2$ смесь перемешивают еще 16 час. при ~20°. После этого к ней добавляют *н*-гексан, легкую часть отделяют и отгоняют р-ритель. В полученном продукте содержится Mo 11,57% и P 5,69%. Аналогично получены комплексы [указаны исходные в-ва и содержание в % Mo(V) и P в конечных продуктах]: трибутилфосфит и $MoO_3$, 21,4 и 16,3; ди-(2-этилгексил)-фосфит и $MoO_3$, 4,48 и 6,42; триизодецилфосфит и $V_2O_3$, 1,49 и 8,15; трибутилфосфат и $MoO_3$, 8,08 и 9,9; тринонилфосфит и $V_2O_3$, 8,95 и 6,1; динонилфосфит и $MoS_2$, 4,01 и 11,1. Получаемые комплексы применяют как добавки к минер. смазочным маслам (0,2—5,0%), а также в качестве фунгицидов и ингибиторов коррозии. Ю. П.

**6Л112. Способ получения аминозамещенных арильных эфиров алкилфосфиновых кислот.** Кузнецов Е. В., Валетдинова Р. К., Валишева К. А. Авт. св. СССР 125560, 15.01.60.—Соединения ф-лы $RPO(OC_6H_4NH_2)_2$ (I), где R — алкил, получают р-цией $HOC_6H_4NH_2 \cdot HCl$ (II) с $RPOCl_2$ (III) в р-ре пиридина. 21,4 *г* II растворяют в пиридине и постепенно добавляют 16 *г* III ($R = C_7H_{15}$), выдерживают 1,5 часа при 90°, затем охлаждают до 20° и выливают в тройное кол-во воды. Диэфир отфильтровывают, промывают водой до исчезновения запаха пиридина и сушат при 70°, получают фиолетовые кристаллы I ($R = C_7H_{15}$), т. пл. 100,5°. Т. К.

**6Л113. Способ получения бис- и трис-моноэтаноламиновых эфиров фосфорной и алкилфосфиновых кислот.** Кузнецов Е. В., Валетдинов Р. К., Валишева К. А. Авт. св. СССР 125561, 15.01.60.—Соединения ф-л $PO(OCH_2CH_2NH_2)_3$ и $RPO(OCH_2CH_2NH_2)_2$, где R — алкил, получают р-цией алкоголятов моноэтаноламина с $POCl_3$ или $RPOCl_2$ в спирт. р-ре. 20,3 *г* $KOCH_2CH_2NH_2$ растворяют в 150 *г* $CH_3OH$, добавляют $POCl_3$, охлаждают до т-ры ⩽ 30°, выпавший KCl (15 *г*) отфильтровывают, а фильтрат насыщают HCl, после чего отгоняют $CH_3OH$ в вакууме, через некоторое время остаток закристаллизовывается. Т. К.

**6Л114. Получение фосфинборинов.** Burg Anton B., Slota Peter J. Manufacturing phosphinoborines. [American Potash & Chemical Corp.]. Пат. США 2877272, 10.03.59.—Фосфинборины получают действием боргидрида щел. металла на фосфорные соединения ф-лы $R'R''POX$ (R' и R'' — низшие алкилы, циклоалкилы или фенил, X = F, Cl, Br) в среде инертного р-рителя с выходом 36—52%. Полученные в р-ции полимеры фосфинборина отделяются сублимацией или кристаллизацией. 7,3 *г* $(CH_3)_2POCl$ (I) растворяли в 40 *мл* $(CH_3OCH_2CH_2)_2O$. Полученный р-р по каплям при перемешивании добавляли к р-ру 3 *г* $NaBH_4$ в 40 *мл* $(CH_3OCH_2CH_2)_2O$. После прибавления всего I смесь нагревали 7,5 часа при 170° до полного прекращения выделения $H_2$. При этом в ловушке, охлаждаемой твердым $CO_2$, найдено несколько капель $(CH_3)_2PH \cdot BH_3$. Осадок, полученный в колбе, представляет собой тример $[(CH_3)_2PBH_2]_3$, выход 52% на I. Аналогично получены тримеры дифенил-, циклопентаметилен-, диизоамил-, фенилметил- и дициклогексилфосфинборинов, которые являются стабильными соединениями. Полимеры, полученные на основе фосфинборинов, применимы как диэлектрики. Ю. П.

**6Л115. Метод получения фосфинборинов.** Stewart Robert D., Stern David R. Method for the preparation of phosphine borines. [American Potash & Chemical Corp.]. Пат. США 2879301, 24.03.59.—Моно-, ди- и тризамещ. фосфинборины получают восстановлением соответствующих тригалоидных производных гидридами щел. или щел.-зем. металлов в среде

инертного р-рителя в отсутствие воды. Р-ция протекает по ур-нию: $4RR'R''P \cdot BX_3 + 3LiAlH_4 \rightarrow 4RR'R''P \cdot BH_3 + 3LiX + 3AlX_3$, где X — галоид, R, R′, R″ = H, алкил, арил. В колбу емк. 250 *мл*, снабженную магнитной мешалкой, загружают 18 *мл* абс. эфира, к которому затем одновременно прибавляют 257,4 *мл* $BF_3$ и 245,3 *мл* диметилфосфина. Затем в вакууме медленно при перемешивании добавляют 0,3311 *г* $LiAlH_4$ (I). После окончания р-ции эфир отгоняют и оставшуюся смесь выдерживают 20 час. при 195°, после чего промывают метанолом. Выход диметилфосфинборина (II) 28,8%. Аналогично проводят р-цию с $BCl_3$. 308,8 *мл* $(CH_3)_2PH \cdot BF_3$ (III) растворяют в 21,5 *мл* эфира и к смеси прибавляют 0,4237 *г* I. Полученный продукт (после отделения непрореагировавшего III) пиролизуют при 190°, выход II 66,6%. Ю. П.

**6Л116. Метод получения *бис*-алкилированных производных циклопентадиена.** Sweeney William M. Method for making *bis*-alkylated cyclopentadienyl compounds. [Texaco Inc.]. Пат. США 2912449, 10.11.59.— ω-Алкил- и ω,ω′-диалкилфульвены, где алкил имеет 1—8 атомов C, взаимодействуют с RMgX, где R = алкил с 1—8 атомами C, арил, аралкил, алкенил, X = Cl, Br, в эфире (или в ксилоле, петр. эфире, высших алифатич. эфирах, анизоле, третичных аминах) с образованием продуктов присоединения RMgX к двойной семиполярной связи фульвена, причем R присоединяется к ω-углеродному атому, а MgX к углероду цикла. Остаток MgX легко замещается поливалентными металлами IV и VIII групп периодической системы с образованием замещ. *бис*-циклопентадиеновых комплексов (ЦД). Смешивают при 20° и перемешивании 0,574 моля ω,ω′-диметилфульвена, 0,8 моля $C_2H_5MgBr$, 4,8 моля эфира и добавляют по каплям р-р 0,25 моля безводн. $FeCl_3$ в 2,9 моля эфира. После окончания р-ции смесь выливают в 20%-ный р-р $NH_4Cl$, перемешивают, фильтруют, добавляют $C_6H_6$, органич. слой сушат над $K_2CO_3$, р-ритель отгоняют и перегонкой из остатка выделяют $Fe[C_5H_4C(CH_3)_2C_2H_5]_2$, т. кип. 115°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,581. Аналогично смешивают при 20° 0,7 моля ω-монометилфульвена, 0,8 моля $C_2H_5MgBr$, 4,8 моля эфира, прикапывают р-р 0,234 моля $FeCl_3$ в 2,9 моля эфира. Перегонкой выделяют масло с т. кип. 126—174°/1,0 *мм*, $n^{20}D$ 1,5596, $d_4^{20}$ 1,087. ЦД применяются в качестве антидетонационных добавок к бензинам или для подавления дымообразования в маслах и ракетных топливах. Н. Кульбовская

**6Л117. Оксидициклопентадиенильные соединения переходных металлов VI—VIII групп и их получение.** Benson Richard Edward. Oxy-dicyclopentadienyl compounds of transition metals of groups VI to VIII and their preparation. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2849470, 26.08.58.—Соединения ф-лы $\{[\textit{цикло}\text{-}C_5(OH)_nR_{5-n}]_2M\}^{m+} \cdot X^{-}_{m}$, где R = H или насыщ. углеводородные радикалы; $n$ = 1—5; M — переходный металл VI—VIII группы, лучше из первого длинного периода VIII группы; X — неорганич. анион; $m$ — обычно ⩽ 2 (по числу валентностей M), получают обработкой производных циклопентенона амидом щел металла в среде жидкого аммиака, на полученное диметаллич. производное действуют солью переходного металла VI—VIII групп периодической системы. 19,2 ч. 3-метил-2-циклопентенона-1 добавляют по каплям за 20 мин. к суспензии 16 ч. $NaNH_2$ в 200 ч. жидкого $NH_3$ при т-ре —33°. Через 1 час перемешивания при той же т-ре добавляют малыми порциями за 15 мин. 12,7 ч. безводн. $FeCl_2$, выдерживают при этой т-ре и перемешивании еще 75 мин. Испаряют через конденсатор половину аммиака, добавляют 175 ч. сухого эфира и смесь оставляют при ~20° на ~12 час. в токе $N_2$. Затем смесь выливают в р-р NaOH, не содержащий $O_2$ (8 ч. NaOH на 250 ч. воды). Осадок отфильтровывают, фильтрат при охлаждении встряхивают с 24 ч. $C_6H_5COCl$, фильтруют, осадок промывают 1%-ным NaOH, затем р-ром NaHCO и водой. Получают *бис*-(1-бензоилокси-3-метилциклопентадиенил)-железо (I), выход 34%, т. пл. 121,5—123,5°. Дробной кристаллизацией I из *н*-гептана получают стереоизомеры с т. пл. 125,5—127° и 104—105°. 3 ч. I, 60 ч. абс. спирта, 15 ч. воды и 2 ч. KOH кипятят в токе $N_2$ 1,5 часа, отгоняют спирт, добавляют воду, свободную от $O_2$, охлаждают, подкисляют HCl (к-той), фильтруют, осадок в токе $N_2$ промывают водой и р-ром $NaHCO_3$ и получают *бис*-(1-окси-3-метилциклопентадиенил)-железо (II), которое возгоняется при 130—140°/0,1 *мм*. Аналогично, применяя $CoCl_2$, после обработки 3%-ным водн. р-ром $H_2O_2$ и избытком соли Рейнеке получают с выходом 6% рейнекат *бис*-(1-окси-3-метилциклопентадиенил)-кобальт, т. пл. 154—162° (разл.) (стереоизомер). Приведены ИК-спектры I и II. Полученные в-ва применимы в качестве хороших проявителей в фотографии, антидетонаторов, пестицидов, полупродуктов для красителей, образуют с формальдегидом полимеры типа фенолформальдегидных, эффективны для предотвращения хлороза цитрусовых — при прямой обработке водн. р-ром уже при конц-ии 0,007%. Р. Слуцкин

**6Л118. Получение циклогексенилметил- и алкилзамещенных циклогексенилметил-2-алкениловых эфиров.** Starcher Paul S. Production of cyclohexenylmethyl and alkyl substituted cyclohexenylmethyl 2-alkenyl ethers. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2863925, 9.12.58.—Указанные эфиры получают р-цией 3-циклогексенметанола (I) или алкилзамещ. I с ненасыщ. спиртами (НС) общего типа $R_2C{=}CRCR_2OH$, где R=H, $C_1$ — $C_4$-алкилы или вместе с атомами C могут входить в циклич. системы. Р-цию проводят в алифатич. углеводородах (гексан, петр. эфир), их хлорпроизводных ($CH_2ClCH_2Cl$, $CH_2Cl_2$) или простых эфирах (ди-*н*-бутиловый или диэтиловый) в присутствии катализаторов, которыми являются различные соединения $BF_3$ и HgO, в том числе $Hg(CH_3OBF_3)_2$, $Hg(CH_2{=}CHCH_2OBF_3)_2$, $[Hg(HF)(H_2O)]BF_4$ и другие соли одно- или двухвалентной ртути и кислотных соединений B и F. Катализаторы применяются в кол-вах, соответствующих ⩾0,01% HgO и 0,03% $BF_3$ и ⩽3% HgO и 2% $BF_3$ от веса реагирующих спиртов. Воду, образующуюся в процессе р-ции, отделяют азеотропной оттонкой или действием дегидратирующих в-в (напр., $Al_2O_3$). К смеси 348 *г* (6 молей) аллилового спирта (II) и 336 *г* (3 моля) I прибавляли при размешивании 9,5 *г* красной HgO и 6 *г* эфирата $BF_3$ (41% $BF_3$), размешивали 42 часа при 18—20°, нейтрализовали катализатор 42 *г* $K_2CO_3$ и перегонкой выделяли смесь 203 *г* (45%) аллил-3-циклогексенилметилового эфира (III) с 114 *г* I. В другой операции, где отношение II : I было увеличено до 4 : 1, выход III составил 52%. III и непрореагировавший I разделялись кратковременной обработкой их смесей при 150° небольшим избытком фталевого ангидрида, после чего III отгонялся от монотетрагидробензилфталата и фракционировался на колонне высотой 61 *см* со стеклянной насадкой. Полученный продукт, т. кип. 60—61°/4 *мм*, $n^{30}D$ 1,4620—1,4622, содержал 99% чистого III (определено методом бромирования). ИК-спектр III указывает на наличие эфирной группировки, конечной двойной винильной связи и *цис*-структуры по отношению к внутренней двойной связи III. Описанные эфиры образуют сополимеры с винилхлоридом или акрилонитрилом, которые могут применяться в качестве покрытий или пленок. О. Черпцов

**6Л119. Метод получения каротиноида.** Isler Otto, Lindlar Herbert, Montavon Marc, Rüegg Rudolf, Zeller Paul. Verfahren zur Herstellung eines Carotinoids. [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 334621, 31.01.59.—Для получения *транс*-3,4 : 3′,4′-бисдегидро-β-каротина (I) конденсируют с ацетиленом, одновременно или последовательно, 2 молекулы 8-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-2′-илиден)-2,6-диметилоктатриен-2,4,6-аля-1 (II), образующийся

1,18-ди-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-2′-илиден) - 3,7,12,16-тетраметил-8,11- диоксиоктадекагексаен-2,4,6,12,14,16-ин-9 (III) подвергают дегидратированию с одновременной аллильной перегруппировкой в 3,4 : 15,15′ : 3′,4′-трисдегидро-β-каротин (IV), селективно гидрируют последний по тройной связи и изомеризуют полученный 15,15′-*цис*-3,4 : 3′,4′-бисдегидро-β-каротин (V). Р-р гексилмагнийбромида, полученный из 16 *г* Mg и 110 *г* $C_6H_{11}Br$ в 330 *мл* абс. эфира, размешивают 24 часа в атмосфере $C_2H_2$, отделяют нижний слой, промывают 100 *мл* абс. эфира, смешивают с 200 *мл* сухого эфира. К полученной смеси быстро приливают р-р 80 *г* II в 200 *мл* абс. эфира и кипятят 3 часа в атмосфере $N_2$, после охлаждения разлагают 75 *г* $NH_4Cl$ в 175 *мл* ледяной воды и интенсивно размешивают 10 мин., эфирный слой отделяют, промывают водой (3 × 200 *мл*). сушат $Na_2SO_4$. После отгонки эфира получают 87 вес. ч. смолообразного III, λ(макс.) 349,5 *mμ* (в петр. эф.). III можно также получить взаимодействием 1 моля II с HC≡CLi в жидком $NH_3$ с последующим омылением полученного продукта до 10-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-2′-илиден) - 4,8-диметилдекатриен - 4,6,8-ин-1-ола-3, λ(макс.) 349 *mμ* в петр. эфире, и конденсацией последнего в виде магнийгалогенида со вторым молем II. 10 *г* III в 90 *мл* толуола постепенно при размешивании и охлаждении прибавляют к смеси 6 *мл* $POCl_3$, 43 *мл* $C_5H_5N$ и 50 *мл* $CH_3C_6H_5$, нагревают 1 час при 95°, быстро охлаждают и выливают на 300 *г* льда. Толуольный слой промывают 3 н. $H_2SO_4$ (2 × 200 *мл*), 5% $NaHCO_3$ (2 × 200 *мл*), сушат $Na_2SO_4$, отгоняют р-ритель, остаток экстрагируют петр. эфиром. Концентрированием экстракта получают IV, т. пл. 165—167° (из $CH_2Cl_2$-метанол), λ(макс.) 449 *mμ* в петр. эфире, 0,75 *г* IV в 20 *мл* $CH_3C_6H_5$ встряхивают в атмосфере $H_2$ с 0,2 *г* «Landlar» — катализатора (Helv. Chim. Acta, 1952, 35, 446) и 0,05 *мл* хинолина при 20° до поглощения 1 моля $H_2$, после фильтрования и отгонки р-рителя в высоком вакууме получают V, т. пл. 190° (из $CH_2Cl_2$-метанол), λ(макс.) 366 и 467 *mμ* в петр. эфире. Суспензию 5 *г* V в 30 *мл* петр. эфира (т. кип. 80—100°) кипятят 22 часа в атмосфере $N_2$, охлаждают, получают I в виде сине-фиолетовых кристаллов, т. пл. 190—191° (из $CH_2Cl_2$-метанол), λ(макс.) 471 *mμ* в петр. эфире. Исходный II получают путем последовательного проведения следующих р-ций: бромирование 4-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-2-метилбутен-2-аля-1 с помощью бромсукцинимида, отщепление HBr хинолином, ацетализирование образующегося 4-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-2′-илиден)-2-метилбутен-2-аля-1, конденсация полученного ацеталя с виниловым эфиром и омыление, ацетализирование образующегося 6-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-2′-илиден)-4-метилгексадиен-2,4-аля-1, конденсация с пропениловым эфиром и омыление. I является красителем для пищевых продуктов. В. С.

6Л120. **Селективный медный контакт для дегидрирования циклогексанола и способ его приготовления.** Treszczanowicz Edward, Sznajder Jerzy. Selektywny kontakt miedziowy do odwodorniania cykloheksanolu oraz sposób jego wytwarzania. [Instytut Chemii Ogólnej]. Польск. пат. 40606, 27.01.58.—Для дегидрирования циклогексанола используют медный контакт, приготовленный из электролитич. Cu или из смеси последней со скелетной Cu. К хорошо смешанным Cu-компонентам добавляют небольшое кол-во воды, перемешивают, таблетируют, сушат при 105°, продувают при 300° воздухом и восстанавливают $H_2$ при 270°. Содержание Al в контакте ⩽ 1,5%. Для полного удаления $Al_2O_3$ из скелетной Cu ее промывают несколько раз р-ром NaOH с постепенно уменьшаемой конц-ией. Дегидрирование проводят при 270—280°, получая циклогексанон с выходом 78—85%. Контакт регенерируют пропусканием воздуха при 260—270° и последующим восстановлением $H_2$. После многократных регенераций активность контакта не падает. А. Мышкин

6Л121. **Гидроперекиси третичных алкилциклогексенов.** Jones Jean P. Hydroperoxides of tertiary alkyl cyclohexenes. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2899469, 11.08.59.—Новый $C_{14}$-углеводород получают р-цией в углеводородной среде 2,3-диметилбутана (I) и винилциклогексена (II) в молярных соотношениях 1—20 : 1 в условиях и с катализатором алкилирования при 10—232°, времени р-ции 5—1080 мин. и давлении, достаточном для поддержания реагентов в жидкой фазе. Объемное отношение катализатора к углеводородной смеси равно 0,01—2 : 1. При окислении продукта алкилирования (фракция 240,5—254,5°) $O_2$-содержащим газом в присутствии катализатора окисления при 50—160° в течение 1—10 час. получают гидроперекись $C_{14}$, ценную в качестве инициатора полимеризации. К 2742 *г* смеси 47%-ного HF с $BF_3$ и 1065 *г* *н*-гептана (III) в течение 310 мин. при перемешивании приливают смесь 4867 *г* I и 445 *г* II с 5323 *г* III при 37—40,5°, оставляют на ∼12 час. в ледяной бане и отделяют затем катализаторный слой. Углеводородный слой дважды промывают водой, фильтруют, отгоняют непрореагировавший I и III, а остаток дважды ректифицируют (при 275—5 *мм* рт. ст. и флегмовом числе 15 : 1 и затем при 200—3 *мм* и 100 : 1). Получают фракции (приведены т. кип. в °C/760 *мм*, вес. в *г*, $n^{20}D$ и бромное число): 102—126, 22, 1,4038, 0,4; 126—140,5, 34, 1,4484, 0,4 и $d_{15,56}^{15,56}$ 0,834; 140,5—240,5, 24, 1,4638, 22; 240,5—254,5, 91, 1,4708, 4,6 и $d_{15,56}^{15,56}$ 0,869; 240,5—304,5, 20, 1,4840, 12; 304,5—308,32, 1,5022, 5 и $d_{15,56}^{15,56}$ 0,946, 53,3 *г* фракции 240,5—254,5° окисляют воздухом при 140° в течение 255 мин. в присутствии 0,2 *г* $K_2CO_3$ и 0,2 *г* гидроперекиси диизопропилбензола. 43,2 *г* оксидата разбавляют 128,3 *г* III, при —12,8° трижды промывают порциями по 50 *мл* 50%-ной $H_2SO_4$ и затем дважды порциями по 20 *мл* 30%-ного $K_2CO_3$, сушат и отпаривают углеводороды при 90°/3 *мм*. Содержание $C_{14}$-гидроперекиси в оксидате рассчитано 4,7%. Приведены опыты эмульсионной сополимеризации дивинила и стирола в присутствии гидроперекиси $C_{14}$. А. Мышкин

6Л122. **Процесс получения бисхлорформиата *транс*-1,4-циклогександиола.** Norton Frederick H. Process for making quinitol *bis*-chloroformate. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2923732, 2.02.60.—Бисхлорформиат *транс*-1,4-циклогександиола (I) получают р-цией *транс*-1,4-циклогександиола (II) с $COCl_2$ (III) в 2—5-кратном кол-ве р-рителя (кетон с числом атомов С ⩽ 6) при молярном отношении II : III = 1 : 3 (1 : 4—6) при 0—65°. 19 *г* II, 170 *г* жидкого III и 250 *мл* ацетона загружают в реактор при 5°, смесь нагревают до 10—20° и через 1,5 часа до 35°, ацетон и избыток III отгоняют в вакууме, а 46 *г* твердого остатка перекристаллизовывают, выход I 96%, т. пл. 113,3—114,3° (из абс. эф.). Аналогично получают *цис*-производное. М. Долгая

6Л123. **Диэпоксисоединения.** Phillips Benjamin, Starcher Paul S. Diepoxides. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2863881, 9.12.58.—Соединения (I), где R — алкилен, арилен или простая связь (могут содержать углеводородные заместители в циклах), получают окислением соответствующих 3-циклогексенилметиловых эфиров мононадацетатом ацетальдегида или лучше надуксусной к-той (II). Р-цию проводят при 25—50°,

$$O\bigcirc-CH_2O-CO-R-CO-OCH_2-\bigcirc O \quad I$$

беря на 1 моль эфира ⩾2 молей II. Исходные эфиры получают этерификацией дикарбоновых к-т ненасыщ. алициклич. спиртами, получаемыми диеновым синтезом или другими методами. К р-ру 194 *г* 3-циклогексенилметилового спирта (III) и 187 *г* пиридина в 500 *мл* эфира прибавляли при размешивании в течение 2 час. 100 *г* ($COCl_2$), размешивали еще 1 час, выливали в 750 *мл* ледяной воды, эфирный слой промывали, су-

шили $Na_2SO_4$ и перегонкой выделяли 175 *г* 99—99,3%-ного *бис*-(3-циклогексенилметил)-оксалата (**IV**), т. кип. 180—185°/5 *мм*, выход 80%. К 174 *г* **IV** прибавляли за 1,75 часа при 35—40° и размешивании 518 *г* 24,8%-ного р-ра II в ацетоне (1,69 моля II), размешивали при той же т-ре еще 3,5 часа и оставляли на ~12 час. при —11°, после чего азеотропной перегонкой с этилбензолом (при 25 *мм* рт. ст.) удаляли ацетон, избыток II и $CH_3$-COOH и получали 70,4%-ный I, R — простая связь, выход 69%, т. кип. 180°/22 *мм* (слабое разл.), $n^{30}D$ 1,4927, $d_{15,6}^{25}$ 1,206. К кипящему р-ру 200 *г* малеинового ангидрида, 3,4 *г* *n*-толуолсульфокислоты и 1,7 *г* ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамина (ингибитор окисления) в 500 *г* $C_6H_6$ прибавляли за 20 мин. 476 *г* 6-метил-III, отгоняли в виде азеотропа 31 *г* воды, нейтрализовали охлажденную смесь 30 *г* ацетата Na, фильтровали и перегонкой фильтрата выделяли 388 *г* 99,7%-ного *бис*-(6-метил-3-циклогексенил)-малеата (V), выход 68%, т. кип. 180—190°/1 *мм* или 200°/2 *мм*. Аналогично из ангидрида янтарной к-ты и 6-метил-III получали 6-метил-3-циклогексенилметиловый эфир (VI) янтарной к-ты, выход 95,5%, т. кип. 180—200°/1—2 *мм*. Смесь 320 *г* пимелиновой к-ты, 560 *г* III, 300 *мл* $C_6H_6$ и 1 *г* $H_2SO_4$ кипятили 48 час., отгоняя 65 *г* воды, промывали по охлаждении 10%-ным р-ром $Na_2CO_3$ и затем водой и перегонкой выделяли 553 *г* 99,7%-ного 3-циклогексенилметилового эфира пимелиновой к-ты (VII), выход 80%, т. кип. 233°/4,5 *мм*, $n^{31}D$ 1,4850—1,4858, $d_{20}^{20}$ 1,03. Смесь 406 *г* диметилтерефталата, 1174 *г* III и 15,0 *г* $CH_3ONa$ нагревали 45 мин. при 150° (отогналось 109 *г* $CH_3OH$, 82% теоретич. выхода). Кристаллич. продукт р-ции отфильтровывали, промывали холодным $CH_3OH$, сушили и перекристаллизацией из спирта выделяли 310 *г* 100%-ного *бис*-(3-циклогексенил)-терефталата (VIII), т. пл. 100—101°, выход 42%. Действием II на V—VIII в условиях, аналогичных р-ции II с IV, получены соответствующие I (даны выход в %, т. кип. в °С): 6-метил-I, R = CH = CH, 86, 210—220/1 (слабое разл.), $n^{30}D$ 1,5003, $d_{15}^{25}$ 1,51; 6-метил-I, R = $CH_2$—$CH_2$, 89, 170—210/2, $n^{30}D$ 1,4893, $d_{15,6}^{25}$ 1,143; I, R = $C_7H_{14}$, 88; I, R = *n*-$C_6H_4$, 60, т. пл. 131,5—133° (из этилацетата). I являются пластификаторами и стабилизаторами синтетич. смол.

О. Черпцов

**6Л124. Эфиры 3,4-эпоксициклогексанкарбоновой кислоты с ди- и триэтиленгликолями.** Phillips Benjamin, Starcher Paul S. 3,4-epoxycyclohexane carboxylic acid esters of di and tri ethylene glycol. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2853499, 23.09.58.—Способ получения указанных эфиров, а также эфиров 6-метил-3,4-эпоксициклогексанкарбоновой к-ты, аналогичен описанному в пат 2853498 (см. реф. 6Л125). О. Черпцов

**6Л125. Эфир 3,4-эпоксициклогексанкарбоновой кислоты и 2-метоксиметил-2,4-диметилпентандиола-1,5.** Phillips Benjamin, Starcher Paul S. 2-methoxymethyl-2,4-dimethyl-1,5-pentanediol *bis*-(3,4-epoxycyclohexane carboxylate. [Union Carbide Corp.]. Пат.

O<(C₆H₉)>—COO—R—OCO—<(C₆H₉)>O I

США 2853498, 23.09.58.—Соединения общей ф-лы (I), где R — алкилен, в частности —$CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_2$-$OCH_3)(CH_3)CH_2$— (Ia), и циклогексановые кольца могут содержать углеводородные заместители, получают окислением соответствующих диэфиров 3-циклогексенкарбоновой к-ты (II) или ее замещенных и гликолей $R(OH)_2$ надуксусной к-той (III) или ацетальдегидмонопадацетатом. II получают р-цией бутадиена или его гомологов с α,β-ненасыщ. алифатич. альдегидами и последующим окислением полученных ненасыщ. алициклич. альдегидов в II. К 264 *г* диэфира II и 2-метоксиметил-2,4-диметилпентандиола-1,5 прибавляли в течение 3 час. 15 мин. при 40—50° и размешивании 745 *г* 21%-ного р-ра III (156 *г* III) в ацетоне, продолжали р-цию в тех же условиях еще 3 часа и после выдерживания смеси 16 час. при —11° приливали ее по каплям при 45° и давл. 35 *мм* рт. ст. к 1800 *г* этилбензола, отгоняя одновременно ацетон, $CH_3COOH$, III и этилбензол. После удаления летучих в-в до т-ры кип. 85°/3 *мм* получали 274 *г* остатка, содержавшего 72,5% Ia, выход 69,6%, и 6% непрореагировавшего исходного эфира. Аналогично получаются другие I, которые могут найти применение в качестве стабилизаторов или пластификаторов для синтетич. смол и пластич. материалов.

О. Черпцов

**6Л126. Способ производства и выделения ангидридов хлорсодержащих карбоновых кислот.** Charles F., Blackwell Alexander L., Olmsted James L. Process for the manufacture and recovery of a chlorine-containing carboxylic anhydride. Baranauckas [Hooker Chemical Corp.]. Пат. США 2903463, 8.09.59.—Ангидрид гексахлорэндометилентетрагидрофталевой к-ты (I к-та) (хлорэндовый ангидрид) (II), т. пл. 239—240°, получают при р-циях гексахлорциклопентадиена (III) с малеиновым ангидридом (IV) в среде хлорированных бензолов. Рекомендуется использовать небольшой избыток IV. Р-ции протекают при 110—170° в течение 8—10 час. Получаемый II весьма чист и имеет светлую окраску (дана методика определения цветности II). Приведена технологич. схема процесса. 3,15 *кг-моля* III нагревают до 145° и в течение ~2 час. прибавляют к нему нагретую до 65° смесь 3,17 *кг-моля* 99,6%-ного IV с 149,5 *кг* $C_6H_5Cl$ (V). Р-цию ведут при 145 ± 5° в атмосфере $CO_2$ и с защитой от действия влаги. По окончании введения IV коммуникации аппаратуры заполняют 41,7 *кг* V. Т-ру 145 ± 5° поддерживают еще 10 час., смесь разбавляют 625 *кг* V, прибавляют к ней 2,3 *кг* порошка для фильтрования и фильтруют при 125—135° (коммуникации заполнены 292 *кг* V). Фильтрат охлаждают до ~80° (начинается кристаллизация II) и затем доводят т-ру смеси до 25—30°. Осадок центрифугируют, промывают его 426 *кг* V и сушат при 25—30 *мм* рт. ст. и 150° (давление пара в обогревателе сушилки 4,2 *ат*, время сушки 5 час.). Получают 754 *кг* 99,57%-ного II (маточные р-ры также содержат II). Дан пример синтеза II с малыми загрузками реагентов и с использованием в качестве р-рителя *о*-дихлорбензола (выход 53,8%, степень чистоты II 99,1%). II используют для получения I. Из синтезируемого по указанному методу II готовят светлоокрашенные огнестойкие полиэфирные смолы. II пригоден также для изготовления отверждающихся эпоксидных смол.

Н. Маторина

**6Л127. Способ получения N-нитро-N'-циклогексилмочевины.** Такатори Йоситаро, Ямада Ясуо. Японск. пат. 1816, 8.03.60.—N-нитро-N'-циклогексилмочевину (I) получают обработкой конц. $H_2SO_4$ на холоду нитрата N-циклогексилмочевины (II основание). 142 *г* II размешивают при нагревании в 1400 *мл* 15%-ной $HNO_3$, охлаждают, отфильтровывают и сушат, получают 195 *г* нитрата II, выход 95%, т. пл. 132°. 332 *г* сухого нитрата II понемногу при —3° вносят в 700 *мл* конц. $H_2SO_4$, размешивают 2 часа при < 0° и 2 часа при < 3°, выливают на лед, фильтруют, промывают водой и сушат, получают 150 *г* I, выход 80%, т. пл. 132°. I пригодна в качестве промежуточного продукта синтеза лекарственных препаратов.

С. Петрова

**6Л128. Получение кислородсодержащих производных смоляных кислот.** Moore Richard N., Lawrence Ray V. Preparation of oxygenated resin acid derivatives. [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2899463, 11.08.59.—Левопимаровую к-ту (I), ее эфиры или левопимаринол фотохимически окисляют $O_2$ до 6,14-перокси-7(8)-дигидроабиетиновой к-ты (II) (или до соответствующих производных II) в полярных р-рителях при освещении светом с длиной волны 2000—7000 Å

и в присутствии сенсибилизаторов (резорцинфталеиновые красители, *о*-нафтохинон и его производные, бенгальская роза и другие красители и их смеси). II (или производные II) перегруппировывается в присутствии избытка 0,01 н. (или более конц. р-ра) NaOH в 6-кето-14-окси-7(8)-дигидроабиетиновую к-ту (III) (или в производные III). Р-ции протекают при 0—100° (лучше при ~20—80°). III можно получать без предварительного выделения II. В мягких условиях (в $CH_3COOH$ и в отсутствие сильных к-т) III дегидратируют до 6-кетоабиетиновой к-ты (IV). В более жестких условиях и в присутствии минер. к-т главным продуктом р-ции является 6-оксидегидроабиетиновая к-та (V), которую получают также при термич. изомеризации IV в присутствии сильных к-т. Аппарат для окисления состоит из двух вертикальных концентрич. стеклянных трубок. Наружная трубка (диам. 4,28 *см* и длина 54 *см*) имеет на нижнем конце приспособление для ввода газа. Внутренняя трубка (диам. 3,48 *см*, длина 55 *см*) открыта в верхней части и содержит люминесцентную трубчатую лампу (15 *вт*). В 95%-ном спирте готовят р-р, содержащий в 1 *л* 0,1 моля I, 0,2 моля NaOH и 0,1 *г* бенгальской розы. 280 *мл* этого р-ра помещают в пространство между трубками и продувают его воздухом, насыщенным парами спирта. Т-ра смеси повышается от 25 до 40°. Ход р-ции контролируют с помощью УФ-спектроскопии проб смеси [исчезновение характеристич. области поглощения I (272 *мµ*) и возникновение поглощения в области 234 *мµ*, характерного для γ-окси-α,β-ненасыщ. кетона]. Р-ция заканчивается через 120 мин. Смесь оставляют на ~12 час. для завершения перегруппировки, оксикетон дегидратируют и затем кипятят 30 мин. с 9,5 *мл* конц. HCl в 25 *мл* спирта. Смесь разбавляют водой, осадок отделяют, дважды кристаллизуют из $CCl_4$ и получают 7,80 *г* V с содержанием 24% $CCl_4$ (комплексное соединение), выход 66% (на I). Продукт обрабатывают $CH_2N_2$ и получают метиловый эфир V (VI), выход 90%, т. пл. 162—162,5°, $[\alpha]D$ +71° (*с* 1; сп.). При восстановлении 0,095 *г* VI $LiAlH_4$ в эфире образуется 0,09 *г* оксидегидроабиетинола (VII), т. пл. 180—182°, $[\alpha]D$ +65° (*с* 1; сп.). 5,00 *г* чистой II растворяют в 50 *мл* 1 н. р-ра NaOH в 95%-ном спирте. Р-р самопроизвольно нагревается до 46°, затем его кипятят 10 мин., охлаждают, подкисляют 5 *мл* лед. $CH_3COOH$, разбавляют водой, осадок отделяют и получают 4,78 *г* III, выход 96%, т. пл. 150° (с потерей воды), $[\alpha]D$ +27° (после двух кристаллизаций из $CH_3CN$; *с* 1; сп.), λ(макс.) 235 *мµ*, метиловый эфир, т. пл. 134—135,5° (из $CH_3OH$ + + вода и затем дважды из гептана). $[\alpha]D$ +28° (1%, сп.). III дает динитрофенилгидразон. Р-р 4,0 *г* III в 25 *мл* лед. $CH_3COOH$ кипятят 10 мин., прибавляют 3 капли конц. $H_2SO_4$, смесь кипятят еще 16 час., охлаждают, разбавляют водой, осадок отделяют и получают 4 *г* V, λ(макс.) 284 *мµ*. Дан пример фотоокисления I с последующим превращением II в III, выход 83%. Р-р 0,10 *г* III в 10 *мл* лед. $CH_3COOH$ {$[\alpha]D$ +43°} кипятят 10 мин. и получают р-р с $[\alpha]D$ —12°, содержащий V. Синтезированное, как указано выше, комплексное соединение V с $CCl_4$ трижды кристаллизуют из лед. $CH_3COOH$, осадок промывают водой, высушивают и получают V · $CH_3COOH$, т. разл. ~150°, $[\alpha]D$ +62° (*с* 2; сп.). К суспензии 1,31 *г* $LiAlH_4$ в 25 *мл* абс. эфира прибавляют в течение 20 мин. и при перемешивании р-р, содержащий 2,00 *г* V · $CH_3COOH$. Массу кипятят еще 20 мин., обрабатывают влажным эфиром и затем 40 *мл* 3 н. водн. р-ра $H_2SO_4$. Эфирный слой отделяют, водн. извлекают эфиром, соединенные вытяжки сушат $Na_2SO_4$, упаривают и в остатке получают 1,48 *г* VII, выход 92%, т. пл. 166—174°. III—V используют для синтезов различных продуктов. V обладает заметным физиологич. действием. М. Каплун

6Л129. **Кремнийорганические производные дициклопентадиенилметаллов и методы их получения.** Benkeser Robert A. Organosilicon derivatives of dicyclopentadienyl metals and methods for preparing the same. [General Electric Co.]. Пат. США 2831880, 22.04.58.—

$(X_{3-m})(R_m)Si$—⬠—M—⬠—$[Si(R_m)X_{3-m}]_{1-n}$ I

Соединения ф-лы (Iа—г), где R — алкил, арил, алкениларалкил, циклоалкил или их галоидзамещенные; X — галоид; M = Fe, Ni; *m* = 1, 2, 3; *n* = 0, 1 (в частности при R = везде $C_6H_5$ и *m* = 3, **а** M = Fe, *n* = 0; **б** M = Fe, *n* = 1; **в** M = Ni, *n* = 0; **г** M = Ni, *n* = 1), получают металлированием дициклопентадиенилметалла алкиллитием и последующим взаимодействием Li-производного с кремнийгалогенидами типа $R_mSiX_{4-m}$. Р-цию металлирования проводят в органич. р-рителе при 25—30° в инертной атмосфере в течение 4—5 час., а р-цию конденсации проводят при т-ре кипения того же р-рителя в течение 1—12 час. К р-ру 10 *г* (0,054 моля) ферроцена в 225 *мл* сухого эфира прибавляют 0,108 моля $C_4H_9Li$ и смесь перемешивают 37 час. в токе $N_2$, затем разбавляют 200 *мл* эфира и приливают 35,3 *г* (0,108 моля) $(C_6H_5)_3SiCl$. Смесь кипятят 3 часа, перемешивают 9 час. и затем разлагают 300 *мл* воды. Выпавший осадок кристаллизуют из $C_6H_6$ и получают 2,5 *г* Iа, т. пл. 253—254°; из органич. слоя выделяют непрореагировавший ферроцен, а также 6,5 *г* Iб, т. пл. 142—143° (из петр. эф.). Аналогично получают Iв и г. Приведены примеры получения $Si(CH_3)_3$- и $Si(C_6H_5)_2Cl$-производных. Полученные соединения (не содержащие связи Si-галоид) могут применяться как антиоксиданты, а также катализаторы р-ций карбонилирования, металлирования железом, как источники свободных радикалов; I, содержащие Ni, применяют как присадки к некоторым видам топлива. С. Давыдова

6Л130. **Фосфорносульфидные производные аддуктов гексахлорциклопентадиена с полиолефинами.** Fields Ellis Kirby. Phosphorus sulfide derivatives of hexachlorocyclopentadienepolyolefin adducts. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2900377, 18.08.59.—Гексахлорциклопентадиен (I) реагирует с полиолефинами, содержащими 4—60 атомов С и 2—6 двойных связей (молярное соотношение 1 : 3—1 : 1), с образованием аддуктов (АД). Р-ции протекают в течение 2—40 час. при 85—170° и при давлении от нормального до 14 *ат*. Полученные АД реагируют с 2—50% $P_4S_3$, $P_4S_5$, $P_4S_7$ или $P_2S_5(P_4S_{10})$ (время р-ций при 85—200° 1—20 час., давление от атмосферного до 14 *ат*). При р-циях образуются фосфорносернистые производные (ФСП). 1 моль (83,22 *мл*) жидкого дивинила (II) испаряют в 1 моль I (1,5 часа, 104°, перемешивание). Массу перегоняют в вакууме и получают АД состава $C_9H_6Cl_6$, выход 70%, т. кип. 95°/0,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5532. Аналогично синтезируют другие АД (указаны олефины, выход АД в % и т. кип. в °С/*мм*): изопрен, 45, 103/0,5, $n^{22}D$ 1,5519; 1-винилциклогексен-3, —, 159—167/0,8, $n^{20,5}D$ 1,5662; DL-лимонен, —, —; мирцен, 93, —. 0,1 моля полученного, как указано выше, АД I с II смешивают с 0,05 моля $P_2S_5$ и массу выдерживают 4 часа при 160° (перемешивание). Холодную смесь разбавляют 200 *мл* гексана и 50 *мл* $C_6H_6$, фильтруют, фильтрат упаривают и в остатке получают ФСП с содержанием (в %) 51,9 Cl, 4,65 P и 8,03 S (очень вязкая коричневая жидкость). Аналогично получают продукты р-ций $P_2S_5$ с перечисленными выше АД, ФСП при обработке перегретым паром (104—204°) превращаются в кислые продукты, которые реагируют с гидроокисями, окисями, сульфидами и карбонатами щел. металлов, с окисями и гидроокисями щел.-зем. металлов, с окислами других металлов, с $NH_3$ или аминами с образованием солей. Получаемые по настоящему способу ФСП используют в качестве добавок к смазочным маслам (СМ) (в кол-вах 0,05—10%). Эти добавки улучшают

свойства СМ при высоких давлениях, ингибируют окисление СМ и ингибируют коррозию металлов, находящихся в контакте с СМ (даны соответствующие примеры). ФСП (можно в сочетании с другими в-вами) используют также как добавки к мазутам, изоляционным маслам, жирам, невысыхающим животным и растительным маслам, воскам и асфальтам. Н. Маторина

**6Л131. Получение бензола.** Haensel Vladimir. Production of benzene. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2911451, 3.11.59.—Бензол получают пропусканием циклопарафиновых углеводородов, содержащих 6 атомов С в молекуле и $\geqslant 5$ атомов С в кольце, вместе с $H_2$ над катализатором (КТ), состоящим из $Al_2O_3$, 0,1—8 вес.% галоида по отношению к весу $Al_2O_3$ и 0,01—1 вес.% металла группы Pt, причем до включения металла КТ обрабатывают паром с тем, чтобы снизить площадь его поверхности до 75—150 *м²/г* при 315—540°, давл. 3,5—42 *ат*, объемно-весовой скорости 0,5—20 в 1 час и молярном соотношении $H_2$ : углеводород $\geqslant$ 0,5—20. К $NH_4OH$ прибавляют $AlCl_3$, $Al(OH)_3$ промывают водой, смешивают с 4,8% водн. р-ра HF, сушат 17 час. при 300°, таблетируют, прокаливают на воздухе при т-ре $< 670°$ и 3 часа при 670°. Р-р $H_2PtCl_6$ растворяют в воде, содержащей 1,5 *мл* $NH_4OH$ (100 *мл* р-ра), смешивают с $Al_2O_3$, оставляют на 30 мин., сушат на водяной бане и прокаливают 3 часа при 500°. Промывают горячим р-ром $NH_4NO_3$ до отрицательной р-ции на Cl-ион. КТ сушат 16 час. при 105°, прокаливают 3 часа в муфеле при 500°. Метилциклопентановую фракцию пропускают над неподвижным слоем КТ при т-ре (на выходе из реактора) 450°, давл. 18 *ат*, объемно-весовой скорости 4 и молярном отношении $H_2$ : углеводород 3 : 1. Опыты с различными КТ показали, что на КТ с более высоким содержанием F степень превращения выше; КТ, обработанный паром, дает больший выход $C_6H_6$. И. Берлин

**6Л132. Процесс полимеризации моноолефиновых и ацетиленовых углеводородов.** Shapiro Isadore, Weiss Harold G. Process for the polymerization of monoolefin and acetylene hydrocarbons. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2867675, 6.01.59.—Полимеризацию и циклизацию моноолефиновых и ацетиленовых углеводородов, содержащих 2—4 атома С, проводят при 10—150° в присутствии катализатора (КТ) — гелеобразных окислов ($SiO_2$, $Al_2O_3$ MgO), содержащих химически связанный бор, причем атомы Н в молекулах связанной воды замещены на $BH_2$- или $B(OH)_2$-группы. 370 *мл* $C_2H_2$ пропускают при $\sim 20°$ над гелеобразным $SiO_2$-$Al_2O_3$, предварительно обработанным $B_2H_6$ до насыщения, при этом цвет КТ (первоначально белый) изменяется до пурпурного. Фракционированием полученной газовой смеси получают $\sim 17$ *мл* $C_6H_6$ (по данным масс-спектрографич. анализа). Аналогично получают триметилбензол, гексан и (или циклогексан (следы). Э. Тукачинская

**6Л133. Алкилирование ароматических соединений.** Linn Carl B. Alkylation of aromatic compounds. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2859251, 4.11.58.—Новый катализатор алкилирования (КА) ароматич. соединений (АС) представляет собой комплекс $BF_3$ и фторида металла из группы Fe(Fe, Co, Ni) в смеси с HF (0,5—150 молей HF на 1 моль комплекса). Алкилирование проводят при 0—200° и давлении, достаточном для поддержания реагентов в жидкой фазе и препятствующем потере $BF_3$ (1—100 *ат*), применяя различные АС, включая АС с конденсированными циклами, нитропроизводные АС, ароматич. амины и их хлор- и бромпроизводные, фенолы, галоидпроизводные АС и ароматич. карбоновые к-ты, альдегиды и кетоны. В качестве алкилирующего агента применяют $C_2H_4$ (I), $C_3H_6$ (II), *н*-$C_4H_9OH$, Cl-производные олефинов в соотношении 1 моль на 2—20 молей АС. 28 *г* порошка Fe смешивают с 88 *г* безводн. HF в медном автоклаве при 100°. После перемешивания (0,5 час.) и удаления образовавшегося $H_2$ добавляют 61 *г* $BF_3$ и смесь перемешивают 20 час. при 23°. Получают 82 *г* белого твердого осадка ф-лы $FeF_2BF_3$ (III). 16 *г* III в смеси с 259 *г* толуола загружают в автоклав, добавляют 1 *г* HF и 37 *г* II за 1 час, выдерживают 20 мин. при 25°. После обработки продуктов р-ции водой, сушки и разгонки получают 85 *г* цимола (72%). Без HF алкилирование не идет. Аналогично из $C_6H_6$ и I получены моно-, ди- и триэтилбензолы и гексаэтилбензол, т. пл. 127—128°, а из *м*-крезола и *н*-$C_4H_9Cl$ при 100° — в-во с т. кип. 250—255° и $n^{20}D$ 1,5207. Алкилирование можно вести $C_6$ — $C_3$-полимерами II. Ю. П.

**6Л134. Производство алкилированных ароматических углеводородов.** Woodle Robert A. Manufacture of alkylated aromatic hydrocarbons. [Texaco Inc.]. Пат. США 2909574, 20.10.59.—Газовый поток, содержащий неразветвленные олефины $C_2H_4$, $C_3H_6$ и другие углеводороды, пропускают над адсорбентом типа алюмосиликатного молекулярного сита (МС) с размером ячеек $\sim$4А, селективно адсорбирующим олефины, затем адсорбент контактируют с моноциклич. ароматич. углеводородами в условиях десорбции олефина и смесь десорбированных олефинов и ароматич. углеводородов контактируют с катализатором алкилирования ($Cr_2O_3$ на алюмосиликате, обработанном HF, кизельгур, обработанный $H_3PO_4$) в условиях алкилирования ароматич. углеводородов олефинами. Адсорбцию и десорбцию проводят при любых подходящих т-рах и давлениях (10—425°, 0—700 *ат*). Газовый поток, содержащий $C_3H_6$ (5—70 об.%), пропускают над Na-Ca алюмосиликатным МС, $C_3H_6$ адсорбируется, адсорбент десорбируют газообразным $C_6H_6$ при 150—370° (молярное отношение $C_6H_6$ : $C_3H_6$ = 4—20 : 1). Смесь, состоящую из 20 000 *мл* $C_6H_6$ и 1600 *г* $C_3H_6$, пропускают над $Cr_2O_3$ на алюмосиликате при 120°, давл. $\sim$35 *ати* и объемной скорости 2,0 и получают фракцию с т. кип. $< 90°$ и 5675 *мл* высококипящего остатка, при последующей перегонке которого получают кумол. Приведены технологич. схемы. И. Берлин

**6Л135. Способ превращения ксилолов в пара-ксилол и стирол.** Scott Carleton B., Schaeffer William D. Process for converting a xylene feed mixture to para-xylene and styrene [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2879313, 24.03.59.—Предложен двухстадийный способ разделения смесей ксилолов (I) и этилбензола (II), содержащих (в мол.%) 10—20 II, 15—25 *п*-I, 40—60 *м*-I, 15—25 *о*-I, с одновременным получением стирола (III), заключающийся в предварительной селективной дегидрогенизации (ДГ) II в III в присутствии дегидрирующего катализатора (КТ). После ДГ продукты р-ции разделяют на две фракции: А) о-I и III; Б) *м*- и *п*-I. Из А разгонкой выделяют *о*-I, а из Б при селективном комплексообразовании с $SbCl_3$ или $SbBr_3$ (0,5—5 моля на 1 моль *п*-I) после отделения кристаллов комплекса получают *м*-I. Смесь полученных *о*- и *м*-I изомеризуют на $AlCl_3$ в *п*-I с рециркуляцией полученных продуктов на стадию комплексообразования. ДГ проводят при 575—700° и давл. 0—35 *ат* на ZnO, $Cr_2O_3$, $Fe_2O_3$, MgO, $Al_2O_3$ или их смеси, причем КТ применяют в чистом виде или на носителе. Регенерацию КТ проводят в токе воздуха при 500—600°. Комплексообразование проводят с предварительным подогревом смеси до 50—80° для получения однородного р-ра $SbCl_3$ в смеси I с последующим охлаждением до 15—30°. Выпавшие кристаллы комплекса отделяют фильтрованием или центрифугированием. Показано, что оптимальные результаты получаются при содержании *п*-I в исходной смеси $> 40\%$. В этом случае выход *п*-I (90%-ной чистоты) может достигать 86—89%. Пары смеси определенного состава, предварительно смешанные с парами воды (1 : 1) и нагретые до 650°, подавали со скоростью (в *кг/час*) *м*-I 185, *о*-I 91, II 81,5, *п*-I 95,5 в реактор с CuCr-КТ (0,6 об. жидких углеводородов на

1 об. КТ в час). Полученные продукты разделяли на два слоя. Углеводородный слой насыщали S и разгоняли на колонке эффективностью 90 теоретич. тарелок в вакууме при флегмовом числе 10. Отогнанные *n*- и *м*-I смешивали с $SbCl_3$ (2 моля на 1 моль I) и с рециркулирующим *n*-I и нагревали смесь до 68°. При охлаждении до 25° получены кристаллы комплекса, отделяемые фильтрованием. После промывки *н*-додеканом кристаллы расплавляли и перегонкой выделяли чистые *n*-I, 36,8% которого возвращали в рецикл на комплексообразование, а 63,2% отбирали в качестве конечного продукта. Оставшийся фильтрат разгоняли с получением *м*-I. Из остатка, полученного при отделении *n*- и *м*-I перед комплексообразованием, экстрагировали гликолем *o*-I и III, которые затем разделяли ректификацией; *o*-I смешивали с полученным из фильтрата от комплекса *м*-I и изомеризовали на $AlCl_3$ (содержание HCl 2%) 30 мин. при 120°, после чего возвращали в рецикл. Выход *n*-I 83%-ной чистоты составлял 86%. При неоднократном повторении комплексообразования возможно получить *n*-I 97%-ной чистоты. Приведена аппаратурная схема проведения процесса. Ю. Плотников

6Л136. **Разделение углеводородов через их клатратные соединения с аминными комплексами металлов.** Schaeffer William D. Separation of hydrocarbons by clathrate formation with Werner complex compounds. [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2849513, 26.08.58.—Метод разделения органич. соединений, обладающих близкими физ. и хим. свойствами, но различными молекулярными конфигурациями, заключается в селективной абсорбции одного или нескольких компонентов смеси комплексом ф-лы $MZ_yA_n$ (Ia—д при A везде SCN, $n = 2$, $y = 4$, **а** M = Ni, Z = γ-пиколин (II), б M = Co, II; в M = Ni, Z = 4-этилпиридин; г M = Fe, Z = II; д M = Mn, два Z = II, два других Z = β-пиколин) (X = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mn, Cr, Hg, Al, Mo; Z — азотсодержащее основание, β- и γ-пиколины, 4-этилпиридин, моно-, ди- и триалкиламины, ариламины, полиамины, пирролы и др.; A — анион тиоцианат, изотиоцианат, азид, цианид, сульфат, нитрат, нитрит, фосфат или $Cl^-$; $y = 2$—6; $n = 1$—3) с образованием клатратного соединения (КС) с последующим выделением абсорбированного компонента. I могут быть получены при добавлении к соли металла азотсодержащего основания. К смеси 2 молей тиоцианата калия и 10%-ного р-ра $NiCl_2$ при перемешивании добавляют 4 моля II. Выпавший голубоватый осадок Ia $[Ni(II)_4(SCN)_2]$ отделяют фильтрованием. Процесс селективной абсорбции проводится в среде органич. р-рителя (ОР) (моноэфиры низших гликолей) при охлаждении. Кол-во I составляет 0,25—20 вес. ч. 1 ч. выделяемого компонента смеси, 30 ч. **Iб** в 100 *мл* смеси метил-(III) и бутилцеллозольвов (1 : 1) нагревают при перемешивании до полного растворения **Iб** (110°). К полученному р-ру добавляют 20 *мл* смеси ароматич. $C_8$-углеводородов состава (в об. %) *n*-ксилола (*n*-IV) 22,6; *м*-IV 51,2; *o*-IV 7,7; этилбензола 18,5. После перемешивания смесь охлаждают, от фильтрата отгоняют р-ритель и оставшуюся углеводородную смесь рециклизуют. Осадок смешивают с III и на колонке (5 теоретич. тарелок) отгоняют азеотропную смесь III, IV и р-рителя, от которой III отделяют промыванием водой. Содержание *n*-IV в выделенной фракции 64,2 об. %. Остающийся после перегонки I не разлагается и вновь используется в процессе. Аналогичный результат получен при использовании IIг. Приведена аппаратурно-технологич. схема полунепрерывного процесса селективной абсорбции. Ю. П.

6Л137. **Способ выделения *м*-ксилола из смесей изомерных ксилолов, содержащих пара-изомер, при помощи хлорирования.** Wohlers Herbert C. Process for removing meta-xylene from mixtures of xylene isomers including the para isomer by means of chlorination. [Allied Chemical Corp.]. Пат. США 2889382, 2.06.59.—Выделение *м*-ксилола (I ксилол) из смеси его с *o*- и *n*-I и этилбензолом (II), содержащей ≥ 10% *м*-I, производится селективным хлорированием *м*-I в монохлор-*м*-ксилол (III) газообразным $Cl_2$ в темноте при т-ре от —25° до +60° в присутствии $SnCl_4$, причем кол-во $Cl_2$ не должно превышать теоретически необходимого для полного хлорирования *м*-I. Получающийся III (т. кип. 184,5—184,7°) легко отделяется при перегонке. В р-ции образуются также небольшие кол-ва монохлор-*o*-ксилола (IV) с т. кип. 192,0—192,3° и монохлор-*n*-ксилола (V) с т. кип. 184,0°. К 250 вес. ч. смеси I (50 *м*-, 21 *n*-, 21 *o*-I и 8 вес. % II) добавляют 1,43 вес. ч. $SnCl_4$, после чего в темноте при 25° со скоростью 0,76 вес. ч. в 1 мин подают $Cl_2$. Полученную реакционную смесь промывают водой и нейтрализуют 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ с последующей вторичной промывкой водой. После сушки $MgSO_4$ продукты разгоняют. Получено 174 вес. ч. смеси I (т. кип. 136,6—150°), содержащей (в вес. %) 33,3 *м*-, 28 *n*-, 28 *o*-I, 10,7 II; 16 вес. ч. промежуточной фракции (т. кип. 150—183,5°) и 59 вес. ч. фракции, кипящей при 183,5—184,3° и содержащей (в вес. %) 95,6 III, 1,4 IV и 3,0 V. Ю. П.

6Л138. **Гидрогалогенирование стирола.** Montgomery Robert S. Hydrohalogenation of styrene compounds. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2906781, 29.09.59.—Стирол (I) и другие винилароматич. соединения реагируют с HCl или с HBr в присутствии хлоридов или бромидов Cu с образованием соответствующих 1-галоидоэтильных соединений. $Cu_2Cl_2$ и $Cu_2Br_2$ более эффективны, чем $CuCl_2$ и $CuBr_2$. Катализатор может применяться на носителе [5—50% активного в-ва на диатомовой земле (ДЗ), коксе, асбесте, неактивных силикатных глинах или на карборунде] или без него. Вместо готового катализатора допустимо введение в реакционную смесь в-в, образующих с HCl или с HBr галогениды Cu (окись, гидроокись, карбонат, сульфид и другие соли Cu). Р-ции протекают при 0—50° (лучше при 20—50°) с прибавлением в смесь ингибиторов полимеризации. Способ может быть непрерывным (или полунепрерывным). В перемешиваемую суспензию 1 вес. ч. мелкораздробленной $Cu_2Cl_2$ в 100 вес. ч. I пропускают при ~20° ток HCl (газа). Ход р-ции контролируют по изменению плотности смеси. Через 2 часа продукт р-ции содержит 71 мол. % 1-хлорэтилбензола (II). Через 4 часа содержание II повышается до 90 мол. %. Без $Cu_2Cl_2$ через 1 час и через 4 часа образуется соответственно 10 и 47 мол. % II. Дан пример получения II с использованием ДЗ с 32% восстановленной Cu. Даны также примеры непрерывного синтеза II в присутствии 32% восстановленной Cu на ДЗ (Cu в процессе р-ций превращается в $Cu_2Cl_2$), $Cu_2Cl_2$ на ДЗ, $CuCl_2$ на ДЗ и без катализатора (в последнем случае содержание II в продукте р-ции составляет 6—11 мол. %). М. Каплун

6Л139. **Получение дигалоидбензолов.** Crowder John A., Gilbert Everett E. Production of dihalobenzenes. [Allied Chemical Corp.]. Пат. США 2866828, 30.12.58.—Дигалоидбензолы (ДГБ) получают при восстановлении тригалоидбензолов (ТГБ), где все три атома галоидов одинаковы, в присутствии гидрирующего катализатора (ГК): Pt, Pd, Ni, хромиты Ni и Cu, применяемого в виде суспензии на носителе. Р-цию ведут при 250—600° в зависимости от активности ГК, давл. 0,07—0,35 *ати* и времени контакта 0,5—2 мин. ГК 0,5% Pt на активированном угле работает без регенерации 200—1000 час. При восстановлении 1,3,5- или 1,2,4-ТГБ получают *м*-ДГБ, а из 1,2,3-ТГБ — *o*-ДГБ, причем выход фракции ДГБ 80—90%, а содержание в ней *мета-* (или *орто*)изомера 25—100%. Кроме того, образуются небольшие кол-ва моногалоидбензола. Фракцию, полученную при хлорировании $C_6H_6$ в гексахлорциклогексан и содержащую (в вес. %) 70 1,2,4- и 30

1,2,3-I (I трихлорбензол), обрабатывали $H_2$, взятым в избытке 80 мол. %. Смесь в газовой фазе пропускали над ГК — хромит Ni на $CaF_2$ при 350°, давл. 0,07 *ати*, времени контакта 0,5 мин. ГК предварительно обрабатывали смесью 60% $N_2$ + 40% HF при 150° с последующей продувкой влажным воздухом 1 час при 200°. Кол-во прореагировавшего I составляет 63,5%. В продуктах р-ции найдено (в вес. %): 6,9 $C_6H_6$, 29,6 $C_6H_5Cl$; 63,5 смеси $C_6H_4Cl_2$ состава 33 *орто-*, 27 *мета-* (17,5 на исходный I) и 40 *пара*-изомеров. Выход *м*-$C_6H_4Cl_2$ может быть увеличен до 65% при использовании 0,5% Pt/C при 375° и времени контакта 1 мин. 416 *г* 1,2,3-I смешивали с 5,5%-ным молярным избытком $H_2$ и пропускали за 12 час. над 0,5% Pt/C при 350° и 0,07 *ати*. Получен 67%-ный выход фракции $C_6H_4Cl_2$, содержащей 96% *орто*-изомера. Ю. Плотников

6Л140. **Способ получения хлормезитиленов.** Bolton Frank H. Process for making chloromesitylene. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2849501, 26.08.58.— Моно- и дихлоромезитилены получают взаимодействием $Cl_2$ со смесью ароматич. углеводородов, содержащих 9 атомов С в молекуле [смесь этилтолулов (I) и ⩾ 5 вес. % мезитилена (II)], кипящей при 155—200° (160—175°) в присутствии катализатора $FeCl_3$ или $SbCl_5$ при т-ре от —10 до 110° (40—100°) в кол-ве, соответствующем 0,75—1,5 моля $Cl_2$ на 1 моль II. В реакционный сосуд, покрытый черной краской, помещают 1350 *г* ароматич. нефтяной фракции с т. кип. 100—165°, состоящей из 47 вес. % II, 40% *о*-I, 6% *м*-I и 5% *п*-I и 2% неидентифицированных соединений, и 6,4 *г* Fe-опилок. Смесь перемешивают и при 48—51° вводят 450 *г* $Cl_2$ в течение 2 час., хлорированный продукт промывают водн. 10%-ным р-ром NaOH и водой и перегоняют. Перегонкой 1490 *г* продуктов р-ции получают фракции: 1) т. кип. 100—168°, 689 *г*, 2) 65—100,5°/25 *мм*, 9 *г*, 3) монохлор-II, 100,5—101°/25 *мм*, 611 *г*, 4) 101—133°/25 *мм*, 122 *г*, 5) дихлор-II, т. кип. 133°/25 *мм*, 166 *г*, 6) остаток 24 *г*. 1 фракция состоит из 78 вес.% *о*-I, 11% *м*-I и 11% *п*-I. Выход монохлор-II 74,5%, считая на II, дихлор-II 11,3%. Г. Марголина

6Л141. **Производство фенола из кумола.** McNaughtan Thomas J. Manufacture of phenol from cumene. [Schenectady Varnish Co., Inc.]. Пат. США 2906789, 29.09.59.—При получении фенола (I) и ацетона (II) из кумола (III) выходы I и II в значительной степени зависят от чистоты исходного III. Так, присутствие следов I и следов соединений Sn, As и Se в III оказывает нежелательное влияние на ход процессов. Для удаления загрязнений предложена обработка III сильными к-тами с последующей промывкой сильными щелочами. Лучшие результаты получают с применением для промывки III 2—20%-ных водн. р-ров $Na_2CO_3$ или $Na_3BO_3$ при pH 6—12 (лучше ~8). При последней обработке удаляются примеси фенольного характера и соединения Sn, а в случае использования $Na_3BO_3$ удаляются, кроме того, As и Se (в виде внутрикомплексных солей). Обработку III завершают вакуумной ректификацией. Очищ. III окисляют до гидроперекиси III (IV) в многоступенчатом (напр., в трехступенчатом) реакторе при т-рах и времени контакта в 1, 2 и 3 ступенях соответственно 130—80° и 4—24 часа, 100—60° и 8—48 час. и 80—30° и 16—96 час. Из продукта окисления, содержащего 5—30% IV, избыток III удаляют отгонкой с паром. Отогнанный III (с содержанием 2—5% IV) рециклизуют. Разложение IV протекает в присутствии 10—70 вес. % (от IV) катализатора [20—70 вес. % $H_2SO_4$, 0,2—35 вес. % $HClO_4$ (V) и 30—80% воды] и при т-рах ⩾ 100°. Время р-ций 30—90 мин. Способ может быть непрерывным. Приведены технологич. схемы процессов. 2000 *г* продажного III (фирмы Dow Chemical Co.) промывают дважды 96%-ной $H_2SO_4$ (по 200 *мл*) и затем дважды 25%-ным р-ром NaOH (по 200 *мл*). После 2-кратной промывки дистил. водой (по 200 *мл*) органич. слой фракционируют и фракцию с т. кип. 59°/1 *мм* продувают воздухом (24 часа, 100°). Получают IV, выход 41,3%; pH конечной смеси 6,1. Аналогичная обработка, но с промывкой III разб. р-ром NaOH и с окислением III в присутствии р-ра $Na_2CO_3$ приводит к образованию IV с выходом 51,9%. Даны примеры очистки III в различных условиях и использованием р-ров $Na_2CO_3$ и $Na_3BO_3$. 3000 *г* III нагревают в реакторе емк. 5000 *мл* до 40° и продувают через жидкость воздух с такой скоростью, чтобы т-ра смесей оставалась ~40°. По достижении в смеси конц-ии IV 25% в последнюю вводят свежий III (можно с содержанием рециклизованного III) так, чтобы конц-ия IV оставалась приблизительно постоянной. Одновременно из реактора с такой же скоростью выводят продукт р-ции (смесь III с IV). Даны примеры окисления III до IV в различных условиях. 500 *г* смеси, содержащей 73,8% III и 26,2% IV, вводят в середину колонны (длина 61 *см*, диам. 2,5 *см*) с насадкой и перегоняют с паром. Получают дистиллят с содержанием (в %) 32 воды, 4 IV и 64 III. Остаток после высушивания содержит 99,4 IV. Даны примеры разделения III и IV в других условиях, 2500 *г* очищ. III окисляют $O_2$ воздуха при 100° (24 часа) в присутствии 10 *г* $Na_3BO_3$ в 100 *мл* воды при pH 8,0. Выход IV 52,9%. Продукт окисления делят на 5 порций (по 500 *г*) и каждую порцию обрабатывают 60 *г* $H_2SO_4$ в 140 *г* дистил. воды с добавкой к каждой порции соответственно 10 *г* 36%-ной HCl, 40 *г* 36%-ной HCl, 10 *г* 33%-ной V, 30 *г* 33%-ной V и 90 *г* 33%-ной V (смесь III с IV прибавляют к смеси к-т в течение 1 часа при 100° и затем массу выдерживают 3 часа при 100°). Максим. выходы I (90,9%) и II (89,0%) получают с использованием 30 *г* 33%-ной V. Даны примеры разложения чистой IV и смесей IV с III в различных условиях в присутствии $H_2SO_4$. Дан также пример очистки III, окисления III до IV, выделения IV и разложения IV до I и II с непрерывным осуществлением процесса на всех стадиях. М. Каплун

6Л142. **Способ выделения и очистки *п-трет*-бутилфенола.** Chromeček Richard. Způsob isolace a čištění *p*-terc. butylfenolu. Чехосл. пат. 88410, 15.01.59.— Чистый *п-трет*-бутилфенол (I) получают перегонкой с перегретым водяным паром при 110—200° (лучше при 130—150°). Сырую смесь, полученную после р-ции Фриделя — Крафтса из 3871 *г трет*-бутилхлорида, 3566 *г* фенола и 39 *г* безводн. $AlCl_3$, перегоняют с водяным паром при 140°. Во избежание кристаллизации в холодильнике т-ру конденсата поддерживают ⩾ 50°. Получают 24 *г* I с т. пл. 95—96°, 4625 *г* продукта с т. пл. 98—99° и 19 *кг* водн. фазы. А. Мышкин

6Л143. **Повышение цветовой стабильности алкилфенолов.** Enos Herman I., Jr. Improving color stability of alkyl phenols. [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2877273, 10.03.59.—Для стабилизации цвета алкилфенолов, имеющих в алкильной группе 2—20 атомов С и получаемых при алкилировании фенолов олефинами в присутствии $H_2SO_4$, $FeCl_3$, $H_3PO_4$, HCl, глинозема и других катализаторов алкилирования, к алкилфенолам добавляют 0,01—5 вес. % абиетиламина ф-лы $RN(CH_2COOX)_2$ (I, R — абиетил, X = H, Ia), где R — радикал абиетил, гидроабиетил или дегидроабиетил, X = H, $NH_4$ или щел. металл, при т-ре 0—125°. I получают окислением соответствующих двухатомных спиртов в присутствии щелочи или при р-ции амина ф-лы $RNH_2$ с эквимолярным кол-вом $ClCH_2COOH$ (II). В сосуд с мешалкой, термометром и обратным холодильником загружают 124 вес. ч. дегидроабиетиламина (III). После добавления 42 ч. II в 90 ч. этанола проводят при 65° экзотермич. р-цию, во время которой при перемешивании добавляют р-р 17 ч. NaOH в 26 ч. воды за 90 мин. так, чтобы т-ра держалась на одном уровне. Смесь выдерживают 4 часа при 95°. При этом отгоняется спирт и pH изменяется с 8 до 6. Добавление р-ра 26 ч. KOH в 240 ч. воды восстанавливает pH реак-

дионной смеси вновь до 8. В отдельном сосуде смешивают р-ры 31 ч. KOH в 46 ч. воды и 45 ч. II в 90 ч. воды при т-ре <30° (для предотвращения образования гликолевой к-ты). Полученный $ClCH_2COOK$ добавляют за 30 мин. к р-ру III при 65°. После нагревания (4 часа, 90°) получают смесь с pH 6, которую в горячем состоянии разбавляют равным объемом $C_6H_6$ и подкисляют HCl (к-той) до pH 2. После расслоения и разделения слоев горячий бензольный слой промывают горячей водой, разделяют и перегоняют. Получают 140 ч. Ia, т. пл. 96—103°. 1,6 ч. Ia смешивают с 528,8 ч. 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (IV) и нагревают 0,5 часа, перемешивая при 80°, при этом IV плавится. Затем смесь выливают в алюминиевую посуду и закристаллизовавшуюся массу разбивают на мелкие куски. Полученный IV с добавкой Ia не изменяет цвета при стоянии на свету в течение 1 года, в то время, как образец без Ia желтеет через 4 недели. Приведены другие примеры стабилизации. Ю. Плотников

**6Л144. Способ получения глицериновых эфиров фенолов.** Dąbrowska Donata. Sposób otrzymywania eterów glicerynowych fenoli zwłaszcza gwajakolu i o-krezolu. Польск. пат. 42379, 26.09.59.—Глицериновые эфиры фенолов [в частности гваякола (I) и *о*-крезола (II)] получают действием α-хлоргидрина глицерина (III) на фенолы в сильнощел. р-ре. К смеси 124 *г* I и 111 *г* III добавляют 80 *г* 50%-ного NaOH, т-ра повышается до 100° (экзотермич. р-ция), после прекращения р-ции смесь кипятят еще несколько часов, отгоняют воду в вакууме, горячий остаток экстрагируют *изо*-$C_3H_7OH$ и фильтруют экстракт. При охлаждении из фильтрата выделяется глицерингваяколовый эфир, выход >80%. Сходным образом III этерифицируют II, получая эфир с выходом ~8%. А. Мышкин

**6Л145. Способ получения диоксиарилметанов.** Andreas Friedrich, Heidinger Werner, Berthold Horst. Způsob výroby dihydrovyarylmethanů. Чехосл. пат. 92108, 15.10.59.—Диоксиарилметаны получают конденсацией фенола (I) и его производных с кетонами и альдегидами в кислой среде при непрерывном введении HCl (газа) в реакционную смесь. К хорошо перемешиваемой смеси 1000 ч. I и 2000 ч. конц. HCl с ~0,5% $SO_2$ добавляют 174 *г* ацетона (II) с такой скоростью, чтобы т-ра смеси не превышала 40° (~30 мин.). Одновременно при легком вакууме вводят HCl (газ) с 10 об. % $SO_2$. По окончании добавки II начинает выпадать осадок 4.4-диоксидифенилдиметилметана (III), который полностью выпадает через ~4 часа, после чего прекращают введение HCl, отсасывают осадок, промывают его конц. HCl и затем водой до нейтр. р-ции и отсутствия I, 24 часа сушат при 40—50° и 15—20 час. при 80—90°. Получают 609 ч. III (89% на II), т. пл. 155—157°. Опыт повторяют, добавляя к смеси 50 ч. лед. $CH_3COOH$ для предотвращения образования окрашенных побочных продуктов, получают III с выходом 87,5%. Уменьшая кол-во I до 564 ч., получают III с выходом 88%. Аналогично проводят р-цию с 12000 ч. *о*-крезола, через 10 час. получают 510 ч. 3,3′-диметил-4,4′-диоксидифенилдиметилметана, т. пл. 132°. 382 ч. 2,4-дихлор-*о*-ксиленола в 160 ч. $CH_3OH$ конденсируют при 25° с 30 ч. $CH_2O$ в присутствии 500 ч. конц. HCl. Через 6 час. получают 2,6,2′,6′-тетрахлор-3,4,3′,4′- тетраметил- 5,5′- диоксидифенилметан, т. пл. 228°. Получаемые в опытах фильтраты после соответствующего укрепления могут быть вновь использованы для реакций. А. Мышкин

**6Л146. Нейтральные диэфиры 2,2′-[изопропилиден-*бис*-(2,5-дихлор-*n*-фениленокси)]-диэтанола.** Hurdis Everett C., Petras John F. Neutral diesters of 2,2′-[isopropylidenebis(2,6- dichloro-p-phenyleneoxy)]- diethanol.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2891092, 16.06.59.—Переэтерификацией диалкилфумаратов диэтанолами получают соединения, которые при сополимеризации с олефинами образуют термо- и светостойкие пластики. 227 *г* 2,2′-[изопропилиден-*бис*-(2,6-дихлор-*n*-фениленокси)]-диэтанола (I), 216 *г* диметилфумарата, 200 *мл* толуола и 0,8 *г* *n*-*трет*-бутилпирокатехина кипятят, отгоняя азеотроп вода + толуол, прибавляют 4,4 *г* Mg, азеотропную смесь $CH_3OH$ + толуол отоняют при 65—69°; р-ция заканчивается при 160°, избыток р-рителя и фумарата отгоняют в глубоком вакууме и получают продукт с коэф. омыления 186. И. Берлин

**6Л147. Способ получения антиоксидантов.** Мацуда Сумио. Японск. пат. 2314, 11.04.59.—Конденсацией по Фриделю — Крафтсу алкильных эфиров одно- или двухатомных фенолов с дихлорангидридом терефталевой (I) или изофталевой к-ты получают соединения ф-лы $RCH_2R'CH_2R$ (II, R — алкилмонооксифенил или алкилдиоксифенил, R′ — фенилен). 3 моля *трет*-бутилвератрола (III) и 1 моль I растворяют в $C_2Cl_4$, охлаждают до 0°, прибавляют $AlCl_3$, размешивают 3—4 часа при 20°, нагревают 2 часа при 60—70°, реакционную массу разлагают смесью льда и HCl (к-ты), отгоняют с водяным паром $C_2Cl_4$, удаляют непрореагировавший III и восстановлением по Клемменсену полученного дикетона (кипячением в течение нескольких часов с 48%-ной HBr) получают I (R — 3,4-диокси-*трет*-бутилфенил, R′ — *n*-фенилен). II пригодны в качестве антиоксидантов для смазочных в-в, жиров, масел, витамина A, рыбьего жира, каучука и синтетич. смол. С. Петрова

**6Л148. Способ получения β-арилэтиловых спиртов из ароматических соединений и этилена или этилового спирта.** Итикава Кацухико, Фукусима Итару, Оути Хадзимэ. [Нихон кагаку сэнъи кэнкюдзё]. Японск. пат. 4963, 13.06.59.—Реакцией $C_6H_6$, нафталина и их алкил-, алкокси- или галоидпроизводных с $C_2H_4$ или спиртом в присутствии $H_3PO_4$, $HClO_3$, $H_2SO_4$ или сульфокислот и органич. солей Hg получают соответствующие β-арилэтиловые спирты и β-арилэтиловые эфиры алифатич. к-т, которые гидролизуют до спиртов. 324 *г* анизола нагревают с 150 *г* 98,6%-ной $H_3PO_4$, 96 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ и $C_2H_4$ в течение 3 час. при 130°, продукты р-ции извлекают $C_6H_6$, экстракт промывают водой, нейтрализуют, гидролизуют и перегонкой в вакууме выделяют 21 *г* β-(*n*-метоксифенил)-этилового спирта, т. кип. 124—126°/6 *мм*, и 31,4 *г* β-(*n*-метоксифенил)-этилацетата, т. кип. 125—127°/6 *мм*. Аналогично получают β-арилэтиловые спирты и β-арилэтилацетаты, у которых арил — фенил, толил, *о*-диметилфенил, хлорфенил и α-нафтил, β-(нафтил-1)-этилацетат, т. кип. 181—184°/12 *мм*. С. Петрова

**6Л149. Полифенилольные производные олефиновых альдегидов.** Farnham Alford G. Polyphenylol derivatives of olefinic aldehydes. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2885385, 5.05.59.—Альдегиды ф-лы $C_nH_{2n-1}CHO$ ($n = 2—6$) реагируют в присутствии кислых катализаторов с ⩾3 молями одноосновного фенола, имеющего одно активное положение в ядре, или с ⩾ 5 молями одноосновного фенола с двумя или тремя активными положениями в ядре. При р-циях образуются относительно низкомолекулярные полифенилолы (три-, пента- и гептафенилолы, содержащие $2x + 1$ фенилольные группы, соединенные с $x$ трехвалентными остатками ф-лы $C_nH_{2n}CH$, где $x = 1,2$ или 3), их смеси и смеси изомеров. Для получения смесей указанных продуктов альдегиды необходимо вводить в р-ции, по крайней мере, с 1,6 теоретич. эквивалента фенола. Для достижения более высоких выходов трифенилолов молярное соотношение фенола к альдегиду должно составлять 10 : 1 (т-ра р-ций 30—60° или выше). Смесь 5 молей фенола (I), 0,33 моля акролеина (II) и 0,3 *мл* 37,5%-ной HCl оставляют до окончания экзотермич. р-ции (т-ра смеси повышается от ~20 до 78°). Массу выдерживают 1 час при 100°, избыток I отгоняют при 10—12 *мм* рт. ст. и при т-ре до 200° (шарик термометра погружен в жидкость) и в остатке полу-

чают 99,4 *г* трифенилола, выход 93% (считая на продукт с мол. весом 320) (плавкое и хрупкое при ~20° в-во). Пробу в-ва перегоняют при 0,4—0,5 *мм* рт. ст., 62% в-ва переходит при 260—290° (в остатке 35,6%). Неочищ. и перегнанный продукты растворяются в спирте и ацетоне и плохо растворяются в $C_6H_6$. Даны примеры р-ций I с II в различных соотношениях с получением различных продуктов и их смесей. Даны также примеры р-ций *n*-крезола с II и 2,6-ксиленола (III) с II. При р-циях III с II получают кристаллич. в-ва ф-лы $C_{27}H_{32}O_3$ с т. пл. 172,5—174° (из $CH_3COOH$), выход 42% и с т. пл. 167—169° (из 70%-ной $CH_3COOH$), выход 43%. Получаемые по указанному способу полифенилолы при р-циях с эпихлоргидрином или с другими хлоргидринами в присутствии NaOH превращаются в полиглицидные эфиры или в эпоксисоединения. Последние в-ва (после удаления водой NaOH и хлоридов) дают термопластичные продукты, устойчивые при ~20° и медленно изменяющиеся при ~150°. Указанные эпоксисоединения превращаются в термореактивные смолы при длительном нагревании или (быстрее) в присутствии кислых или щел. катализаторов, а также при р-циях с полифункциональными органич. соединениями с подвижными атомами H (полиолы, политиолы, поликарбоновые к-ты и их ангидриды, полиамины, полифенолы). Полученные из фенолов с ⩾2 активными положениями в ядре полифенилолы реагируют с олефиновыми или насыщ. альдегидами с образованием термореактивных смол типа фенолформальдегидных. Н. Маторина

**6Л150. Способ получения карбонильных соединений.** Hojós Andor. Eljárás karbonil — vegyületek előállítására. [Gyógyszeripari Kutató Intézet]. Венг. пат. 145633, 30.11.59.—*n*-Нитроацетофеноноксим и *n*-нитробензальдоксим (I) окисляют $HNO_3$, ее эфирами и окислами азота в соответствующие карбонильные соединения. К смеси 1,66 *г* I, 50 *мл* воды и 5 *мл* конц. $H_2SO_4$ при интенсивном перемешивании при 50—60° прибавляют водн. р-р 0,69 *г* $NaNO_3$ и оставляют на ~12 час. в холодильнике, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат в эксикаторе, получают 1,28 *г* (85%) *n*-нитробензальдегида, т. пл. 103—105°. Аналогично получают *n*-нитроацетофенон, т. пл. 80—82°. М. Коловертнова

**6Л151. Способ получения органических гидроперекисей.** Verfahren zur Herstellung organischer Hydroperoxyde. [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1041960, 22.10.59.—Органические гидроперекиси (ГП) получают жидкофазным окислением углеводородов $O_2$ при 70—80° (для повышения скорости р-ции можно работать при более высоких т-рах), при атмосферном или повышенном давлении в присутствии фталоцианинов Mg, Zn, Cu, Ni или Mn и небольшого кол-ва получаемой ГП. Смесь 120 *г* кумола, 0,3 *г* Zn-фталоцианина и 1,5 *г* ГП кумола при 115° перемешивают с $O_2$, через 10 час. содержание ГП составляет 43%. Аналогично получены ГП из $(C_6H_5)_2CH_2$, $C_6H_5C_2H_5$, *n*-цимола, декагидронафталина, метилциклогексана, *n*-ментена. Е. Бугеренко

**6Л152. Метод получения 3,3′,5,5′-тетраалкил-4,4′-дифенохинонов.** Filbey Allen H. Method for preparing 3,3′,5,5′-tetraalkyl-4,4′-diphenoquinones. [Ethyl Corp.]. Пат. США 2905674, 22.09.59.—Вещества ф-лы (I, R и R′ = *трет*-$C_4H_9$, Ia), где R и R′ — также алкильные группы с <12 атомами C каждая [R и (или) R′

I

разветвлены у α-углеродного атома], получают при р-циях 4-галоид-2,6-диалкилфенолов с основаниями, константа ионизации которых $>1{,}6 \cdot 10^{-3}$ (25°) (алифатич. амины, гидроокиси четвертичных аммониевых оснований, алкоголяты и гидроокиси щел. металлов). На 1 моль исходного фенола берут ~1 моля основания. Вместо галоидфенолов можно использовать 2,6-диалкилфенолы и галоиды. Выделяющегося при галоидировании фенолов тепла достаточно для поддержания дальнейшей р-ции с основаниями. Р-ции протекают при 0—75° (в случае работы с сильными основаниями) или при 60—200°. Время р-ций 2—24 часа (в зависимости от силы основания). Смесь (в вес. ч.) 57-4-бром-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (II), 40 NaOH, 200 воды и 206 диоксана кипятят 24 часа (исходное молярное соотношение NaOH : II = 5 : 1). Массу обрабатывают эфиром и разб. р-ром NaOH и отделяют 30 вес. ч. кристаллич. в-ва. Из эфирного р-ра выделяют еще 8 вес. ч. в-ва. Всего получают 38 вес. ч. Ia, конверсия 93%, т. пл. 244,5—245,5°. Даны примеры синтеза Ia из 4-хлор-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (III) и пиперидина (выход 85%) и из II и $CH_3ONa$ (выход 75%). К 600 вес. ч. 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (IV) и 240 вес. ч. NaOH в 4875 вес. ч. 1,2-диэтоксиэтана прибавляют по каплям в течение 30 мин. 480 вес. ч. $Br_2$ (перемешивание). Масса разогревается до 100°. Смесь сильно перемешивают и дают ей медленно охлаждаться. Выпавшие кристаллы отделяют, промывают небольшим кол-вом 1,2-диэтоксиэтана и получают 525 вес. ч. Ia, выход 87%. Даны примеры синтеза Ia из IV и $Br_2$ в различных условиях (в некоторых синтезах побочно образуется II, т. пл. 81—82,5°). Аналогично получают также I, R и R′ = *изо*-$C_3H_7$, выход 43,2%, т. пл. 196—198°, и I, R = *трет*-$C_4H_9$, R′ = *изо*-$C_3H_7$. I применяют для защиты бензинов, альдегидов, жирных масел, смазочных масел, эфиров и других в-в от окисления, от образования перекисных соединений, полимеризации и от образования смол. Из I готовят 3,3,5,5-тетраалкил-4,4-диоксидифенилы, которые также являются ингибиторами окисления. М. Каплун

**6Л153. Метод получения хинонов.**—.Verfahren zur Herstellung von Chinonen. [Lannacher Heilmittel G. m. b. H.]. Австр. пат. 208848, 25.04.60.—Диалкилхиноны получают окислением соответствующих диалкилфенолов (напр., изопсевдокумол, 2,5-диметилфенол (I) и т. д.) $NaNO_2$ и конц. $H_2SO_4$ или эквимолярным кол-вом $NO + NO_2$ в присутствии конц. $H_2SO_4$ при т-ре от —10 до +30° (0—15°). 77 вес. ч. $NaNO_2$ в течение 10 мин. прибавляют при перемешивании к 850 объемн. ч. конц. $H_2SO_4$ при 0—15°, перемешивают 10 мин. и добавляют 122 вес. ч. I, перемешивают еще 1 час, выливают в 4-кратное кол-во холодной воды и нагревают 1 час на водяной бане, получают 90 вес. ч. (66%) 2,5-диметилбензохинона, т. пл. 123,4—124,4°. Аналогично получают 3,5-диметилбензохинон, т. пл. 72,5—73,5°, псевдокумохинон, т. пл. 32°. М. Долгая

**6Л154. Способ окисления серой и водой.** Toland William C. Oxidation process with sulfur and water. [California Research Corp.]. Пат. США 2903480, 8.09.59.—Органические в-ва окисляют S и водой при 260—538° и давлении, достаточном для поддержания части воды в жидком состоянии (35—245 *ат*). На 1 моль органич. в-ва берут 20 молей воды и 0,5—20 *г-атомов* S, которую вводят в горячую реакционную смесь. Преждевременный контакт S с реакционной массой дает худшие результаты. Способ пригоден для окисления алкилароматич. углеводородов, спиртов, кетонов, альдегидов, сложных эфиров, олефинов и алкилбензойных к-т. Способ может быть непрерывным. Приведена технологич. схема процесса. В стальной автоклав емк. 4,5 *л* помещают 92 *г* толуола, 1800 *мл* воды и запаянную стеклянную ампулу, содержащую 100 *г* S. Содержимое нагревают до 330° и начинают встряхивание (ампула при этом разбивается). Встряхивание продолжают 90 мин. Давление в реакторе повышается до 157,5 *ат*. Смесь охлаждают, выпускают из автоклава в щел. поглотитель 70 *г* $H_2S$, остаток фильтруют, твердое в-во сушат и перегоняют. Получают

79,9 г $C_6H_5COOH$ (I) (5 г I удерживается в перегонной колонне, в водн. фильтрате содержится еще 6 г I). В кубе остается 20,6 г в-ва (S и другие темные побочные продукты). Выход I 75,2%. Аналогично окисляют (в скобках указаны продукты р-ций и их выходы в %) *м*-ксилол (*м*-толуиловая к-та, 21,6 и изофталевая к-та, 64); пропилен ($C_2H_5COOH$ и $CH_3COOH$); *о*-ксилол (*о*-толуиловая к-та, 24,4 и фталевая к-та, 37,5); *п*-ксилол [*п*-толуиловая к-та (II), 11 и терефталевая к-та (III), 59,4]; II (III, 92); пропан ($CH_3COOH$ и $C_2H_5COOH$); диизобутилен (органич. к-ты, 21,3); ацетофенон (I, 41). Даны примеры окисления в различных условиях. Дан также сравнительный пример окисления *п*-ксилола с контактом реагентов от момента начала нагревания (выходы II и III соответственно 24,8 и 7,9%).

Н. Маторина

**6Л155. Способ окисления с использованием сернистого ангидрида.** Toland William G., Jr. Oxidation process employing sulfur dioxide. [California Research Corp.]. Пат. США 2900412, 18.08.59.—Алкилароматические углеводороды с хорошим выходом окисляют до карбоновых к-т, содержащих карбоксил у ароматич. ядра, действием $SO_2$ в водн. среде в отсутствие неорганич. оснований. Р-ции протекают при 288—426° (лучше при 316—370°) и под давлением, достаточным для поддержания хотя бы части воды в жидком состоянии (70—350 *ат*). На 1 моль окисляемого в-ва берут 20—60 молей воды и ~1 моля $SO_2$ (на одну окисляемую $CH_3$-группу). Р-ции ускоряются в присутствии 0,05—0,3 моля $H_2S$ (или водорастворимых сульфидов) или S (на 1 моль окисляемой $CH_3$-группы). В автоклав загружают (в вес. ч.) 2,65 95%-ного *п*-ксилола (I), 3,6 $SO_2$ и 40 воды. Реактор закрывают и выдерживают его 2,5 час. при 318—321° (за это время давление в автоклаве достигает 120,4 *ат*). Смесь охлаждают, растворяют в водн. NaOH, фильтруют, фильтрат подкисляют HCl, осадок отделяют и получают терефталевую к-ту (II). Окисление I в присутствии 0,4 вес. ч. S (или такого же кол-ва $H_2S$) проходит быстрее [в этом случае наряду с II образуется также *п*-толуиловая к-та (III)]. Аналогично окисляют III до II. Даны примеры окисления в различных условиях *м*-ксилола до изофталевой к-ты, выход 83,3%, и до *м*-толуиловой к-ты, выход 2,1% и I до II, выход 91,0%, и до $C_6H_5COOH$, выход 0,8%. Указывается, что аналогично могут быть окислены многие органич. в-ва (капроновая к-та до $CO_2$, тетрагидрофуран до $CO_2$ или $CH_3COOH$, янтарной к-ты, масляной к-ты и $CO_2$, циклогексанон до фенола и $CO_2$, алканы и алкены до к-т и т. д.

Н. Маторина

**6Л156. Способ производства ароматических кислот.** Taplin William H., Harris Guy H. Process for producing aromatic acids. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2906775, 29.09.59.—Алкилароматические углеводороды подвергают частичному окислению $O_2$ воздуха в присутствии соединений тяжелых металлов (лучше соединений Co). Продукты окисления контактируют при pH 5—9 (лучше 7—8) со слабыми водно-щел. р-рами (карбонаты и бикарбонаты щел. металлов, разб. р-ры гидроокисей щел. металлов). После удаления из смеси карбоновых к-т остаток извлекают щел. р-рами с pH 10 (NaOH и другие щелочи). Остаток после второй экстракции вновь направляют на окисление. Способ может быть непрерывным. Приведена технологич. схема процесса. 11,3 *кг* технич. *о*-ксилола (с 9% *м*-ксилола) (I) и 10,9 *г* Co (в виде 2-этилгексаноата) нагревают до 140° и пропускают через смесь воздух. Через 25 час. массу хорошо контактируют с 8%-ным р-ром $NaHCO_3$, органич. слой отделяют и таким же образом извлекают 8%-ным р-ром NaOH. Остаток после экстракций смешивают со свежим I и вновь направляют на окисление. Далее процесс ведут непрерывно (140°, скорость подачи воздуха 19 *г/час*). Каждые 2,5 часа 1/3 содержимого реактора удаляют и извлекают р-рами $NaHCO_3$ и NaOH, как указано выше. Через 109 час. процесс останавливают. За это время расходуют 14,4 *кг* I. После подкисления $NaHCO_3$-экстракта получают 10,7 *кг* почти чистой толуиловой к-ты (95% *орто*-изомера). Даны примеры окисления I в различных условиях. Дан также пример окисления *п*-*трет*-бутилтолуола до *п*-*трет*-бутилбензойной кислоты.

Н. Маторина

**6Л157. Способ непрерывного окисления органических соединений.** Fehr Karl, Fehr Herta, geb. Fortmann. Verfahren zur kontinuierlichen Durchführung von Oxydationen organischer Verbindungen. [Herta Fehr, geb. Fortmann]. Пат. ФРГ 1040030, 19.03.59.—Органические соединения, получаемые из угля и нефти, окисляют или подвергают окислительной очистке от примесей путем нагрева под давлением в аппарате непрерывного действия и последующим смешением с $O_2$ или $O_2$-содержащим газом (с возможной добавкой водяного пара), после чего смесь поступает в колонну, работающую при разрежении, где неокисленные в-ва отделяются от окисленных. Парафин или олефин с добавкой обычных катализаторов нагревают при 1,5 *ати* в трубчатой печи до 180° и направляют со скоростью 2 *кг/мин* в соединительную трубу, куда одновременно вводят 1200 *л/мин* воздуха или 600 *л/мин* воздуха, обогащенного $O_2$ (42%). Смесь направляют в колонну, работающую при 0,05 *ат*, с верха которой отводят непрореагировавший материал вместе с образовавшимся водяным паром и $N_2$ воздуха, а с низа — жирные к-ты с тем же числом атомов C. При окислении нафталина его нагревают при 3 *ати* до 300° и в поток 1 *кг* в 1 мин вводят 1580 *л/мин* воздуха с 50% $O_2$, получают фталевый ангидрид с выходом 95%. Описанный метод окисления применяют для очистки в-в (напр., фенолов, ксиленола) от трудноотделимых примесей. Смолы, применяемые в строительстве, и минер. масла, содержащие примеси, чувствительные к $O_2$, после обработки описанным методом становятся стабильными.

А. Мышкин

**6Л158. Способ получения непахнущих производных феноксиуксусной кислоты.** Rapoš Pavel, Kováč Jozef. Spôsob výrobi nezapáchajúcich derivátov fenoxyoctovej kyseliny. Чехосл. пат. 89814, 25.04.59.—Непахнущие производные феноксиуксусной к-ты общей ф-лы (I), где X = H, щел. металл, алкил; R = H,

R'' R R' $OCH_2COOX$ I

Cl, $CH_3$; R' и R'' = H, Cl, получают р-цией 1 моля $ClCH_2COOH$ (II) с 1 молем соответствующего фенола и 2 молями щелочи при одновременном удалении из сферы р-ции образующегося свободного фенола с помощью водяного пара. В реактор загружают 108 *кг* *о*-крезола (III), 570 *кг* воды, 80 *кг* NaOH и после его растворения 94,5 *кг* II. Смесь нагревают до кипения (103°) и пропускают через нее водяной пар с такой скоростью, чтобы вес отгона через 2 часа был 590 *кг*. Всего отогнано 21 *кг* III, который используют для следующей загрузки. Полученный водн. р-р не имеет запаха и содержит 178 *кг* Na соли 2-метилфеноксиуксусной к-ты.

А. Мышкин

**6Л159. Способ получения фенилпировиноградной кислоты.** Акабори Сиро, Сакураи Сэцудзи [Адзи-но-мото кабусики кайся]. Японск. пат. 4966, 13.06.59.—Фенилпировиноградную к-ту (I) получают кипячением эфиров щавелевофенилуксусной к-ты (II к-та) в $CH_3COOH$ или HCOOH в течение нескольких часов в присутствии катализатора этерификации, отгоняют образовавшийся эфир $CH_3COOH$ или HCOOH и избыток $CH_3COOH$ или HCOOH и декарбоксилированием остатка, содержащего II, получают I. 250 *г* этилового эфира II, 1200 *г* $CH_3COOH$ и 25 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$

кипятят 5 час., отгоняют образовавшийся этилацетат, перегонкой в вакууме регенерируют $CH_3COOH$, причем получают 300 *г* остатка, содержащего II и *п*-$CH_3$-$C_6H_4SO_3H$. Остаток обрабатывают 3 *л* воды, декарбоксилируют при 38° и оставляют стоять 36 час. при этой т-ре, отфильтровывают 118 *г* 98%-ной I, т. пл. 143—147°, и концентрированием маточного фильтра дополнительно выделяют 29 *г* I, общий выход 88%. I является промежуточным продуктом произ-ва фенилаланина. С. Петрова

6Л160. **Способ получения фенилтолилпропионовой кислоты.** Eidebenz Emil. Verfahren zur Herstellung von Phenyl-tolylpropionsäure. [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 1064494, 25.02.60.—К смеси 0,6 *кг* $C_6H_5CH{=}CHCOOH$ с 12 *л* $C_6H_5CH_3$ при сильном перемешивании постепенно добавляют 330 *см*$^3$ 96%-ной $H_2SO_4$, выдерживают 2—4 часа при 90—100°, продукт р-ции обрабатывают 2 *л* воды, толуольный р-р дважды промывают 1—2 *л* воды, отгоняют с водяным паром 9 *л* толуола, к остатку добавляют 3 *л* 10%-ного р-ра $Na_2CO_3$ и полученный слабощел. р-р разбавляют 10—12 *л* воды, оставшийся толуол отгоняют, добавляют HCl до pH 6,0, обесцвечивают углем, фильтруют, фильтрат подкисляют на холоду HCl, получают 850—900 *г* (90—95%) $(C_6H_5)(C_6H_5CH_3)(CH_2)_2COOH$ в виде кристаллов. Е. Бутеренко

6Л161. **Ароматические карбоновые кислоты и их производные, их получение из перекисных полимеров.** Hopwood Stafford L., Jr, Errede Louis A. Aromatic carboxylic acids and derivatives and preparation thereof from peroxide polymers. [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2864855, 16.12.58.—Перекисный полимер (ПП), являющийся исходным в-вом для получения ароматич. к-т, получают пиролизом *п*-ксилола с образованием хинодиметана и окислением его $O_2$. 4 *г* ПП, 5 *мл* $H_2SO_4$, 50 *мл* воды и 8 *г* $K_2Cr_2O_7$, кипятят 3 часа, кристаллич. продукт отфильтровывают, растворяют в водн. NaOH, подкисляют HCl и получают 30% терефталевой к-ты. В качестве окислителей применяют также $Na_2CrO_4$, конц. $HNO_3$, NaOH и воздух; $H_2O_2$ и $CH_3OH$, и $H_2O_2$ с $NH_3$. И. Берлин

6Л162. **Способ получения терефталевой кислоты.** Цуцуми Сигэру. [Тиёда како кэнсэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 2974, 24.04.59.—Реакцией толуола с пропиленом и высшими олефинами получают *п*-алкилпроизводные толуола ф-лы *п*-$[CH_3(R)CH]C_6H_4CH_3$, где R — $C_1$—$C_3$-алкил, которые окисляют в терефталевую к-ту (I). 80 молей толуола и 30 молей 84%-ной $H_2SO_4$ смешивают при 45°, через полученную смесь пропускают со скоростью 332 *л/час* газообразные углеводороды, содержащие 20% $H_2$, 31% $CH_4$, 27% $C_2H_4$ и 20% высших олефинов, получают смесь *п*-цимола и *п*-*втор*-бутилбензола с примесью небольшого кол-ва *п*-пентилтолуола, выход ~75%, т. кип. 162—208°. 18,5 *г* полученной смеси, 66 *мл* воды, 15 *г* NaOH и 0,2 *г* стеарата Na вносят в автоклав, прибавляют 2 *г* перекиси бензоила и 2 *г* $Fe_2O_3$, нагревают ~8 час. при 160°/30 *ати* $O_2$ (поглощается 8,3 *г* $O_2$) и выделяют I (выход 69,7%) и 6,6 *г* непрореагировавшей смеси. С. П.

6Л163. **Способ получения диметилового эфира терефталевой кислоты.** Falkai Béla, Böhm Pál, Geleji Frigyes. Eljárás tereftálsav-dimetilészter előállítására. [Műanyagipari Kutató Intézet jogutódja]. Венг. пат. 145090, 15.08.59.—Через смесь 487 *г* $C_6H_6$, 51 *г* $ZnCl_2$ и 56 *г* порошкообразного параформа (I) барботируют HCl при интенсивном перемешивании (т-ра самопроизвольно поднимается до 50°), реакционную смесь выдерживают при 50° 75 мин.; сначала охлаждая, затем нагревая, промывают водой и $Na_2CO_3$, сушат и фракционируют, получают 173 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, т. кип. 56—58°/18—19 *мм* и в остатке 5,8 *г* *п*-$C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (II). К смеси 100 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, 52,5 *г* безводн. $ZnCl_2$, 35 *г* I и 2,5 *г* $AlCl_3$ при перемешивании прибавляют 200 *мл* $CCl_4$ и пропускают HCl до возрастания т-ры до 50°, смесь выдерживают в течение 8 час., затем оставляют на ночь. Выделившиеся кристаллы растворяют в $CCl_4$ при нагревании. Р-р промывают водой и $Na_2CO_3$ до нейтр. р-ции, после отгонки $CCl_4$ получают 55,8 *г* II, т. кип. 99°. 20 *г* II хлорируют под действием УФ-лучей, хлорированный продукт перекристаллизовывают в бензине (вес 28 *г*). 10 *г* полученного продукта кипятят в смеси 100 *мл* 80%-ного $CH_3OH$, 0,5 *г* $FeCl_3$ и 7,5 *мл* конц. $H_2SO_4$ в течение 15 ч. После охлаждения р-ра выделяются кристаллы 6,2 *г* диметилового эфира терефталевой к-ты, т. пл. 139° (из сп.). М. Коловертнова

6Л164. **Способ получения эфиров фталевых кислот.** Chodkowski Edward. Sposób wytwarzania estrów kwasu ftalowego. Польск. пат. 42164, 15.09.59.—Эфиры фталевой к-ты получают р-цией фталевого ангидрида (I) со спиртами при отгонке воды в виде азеотропа с использованием в качестве катализаторов $Al_2(SO_4)_3$ или Al-квасцов. Смесь 148 ч. I, 192,5 ч. $C_4H_9OH$ и 7,4 ч кристаллич. $Al_2(SO_4)_3$ в течение 10,5 час. перемешивают, отгоняя азеотроп $C_4H_9OH$-вода (т. кип. 93°) и поднимая т-ру смеси до 180°. Реакционную смесь фильтруют, отгоняют в вакууме избыток $C_4H_9OH$, остаток 0,5—1 час, нагревают с активированным углем, охлаждают, промывают разб. NaOH, затем водой, сушат и получают бесцветный дибутилфталат, кислотное число 0,1, уд. в. 1,048, т. кип. 340°/760 *мм* и 206°/20 *мм*, выход 87—92%. Аналогично проводят р-ции с $C_5H_{11}OH$, *изо*-$C_5H_{11}OH$ и 2-этилбутанолом (5—6 час.), $C_6H_{13}OH$ и $C_7H_{15}OH$ (4—5 час.), $C_8H_{17}OH$, $C_6H_5CH_2OH$, $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ и циклогексанолом (3—4 час.). Этерификацию проводят в чугунной или стальной аппаратуре. А. Мышкин

6Л165. **Ненасыщенные диэфирокислоты.** Greenlee Sylvan O. Unsaturated diester acids. [S. C. Johnson & Son, Inc.]. Пат. США 2907779, 6.10.59.—Вещества ф-лы $RC(C_6H_4OCOR')_2R''COOH$ (I), где R — алкил, R' — остаток углеводорода с >10 атомами С (18—22 атома С), содержащий одну или несколько двойных связей (R' могут быть различными), R'' — двухвалентный углеводородный остаток, получают при р-циях 1 моля в-в ф-лы $RC(C_6H_4OH)_2R'COOH$ (II) с 2 молями RCOCl. Р-ции протекают при 50—150° с удалением образующегося HCl током инертного газа или в вакууме. Для синтезов пригодны хлорангидриды к-т природных непредельных растительных масел, синтетич. непредельных к-т, а также к-т рыбьего жира (жир американской сельди и сардин). I реагируют при 100—200° с эпоксилированными полиэфирами. Исходные II готовят путем конденсации кетокарбоновых к-т с фенолами. К перемешиваемой смеси 560 вес. ч. к-т соевого масла в 200 вес. ч. $C_6H_6$ прибавляют в течение 2 час. при 60—65° 286 вес. ч. $SOCl_2$. Массу выдерживают еще 2,5 часа при 65—80°, $C_6H_6$ и перегоняют при 3 *мм* рт. ст. и получают хлорангидриды к-т соевого масла (III). Аналогично синтезируют хлорангидриды к-т льняного и дегидрированного касторового масел. Смесь 71,5 вес. ч. 4,4-*бис*-(4-оксифенил)-пентановой к-ты (IV) с 136 вес. ч. III перемешивают 3 часа при 70—85°, нагревают за 2 часа до 136° и выдерживают при этой т-ре еще 2 часа. В течение последних 4 час. массу вакуумируют (30—40 *мм* рт. ст.) для удаления HCl. В остатке получают I (вязкий жидкий продукт, кислотное, гидроксильное и омыления числа которого соответственно 89, 21 и 225). Даны примеры ацилирования IV хлорангидридами к-т льняного и дегидрированного касторового масел. Смесь 0,2 моля *н*-бутанола и 1,1 моля тетрагидрофталевого ангидрида нагревают до расплавления последнего, прибавляют 1 моль бутандиола-1,4 и медленно с перемешиванием нагревают массу до 225°. В смесь вводят ксилол (в кол-ве, достаточном для поддержания кипения) и продолжают нагревание с перемешиванием (225—235°) до тех пор,

пока на нейтрализацию 1 *г* пробы смеси не потребуется 8,6 *мг* KOH. Получают очень вязкий продукт с небольшой текучестью при ~20°. Смесь 107 вес. ч. ионообменной смолы дауэкс 50-X-8 (50—100 меш) с 30 вес. ч. лед. $CH_3COOH$ оставляют до полного насыщения смолы к-той, прибавляют 273 вес. ч. полученной полиэфирной смолы в равном объеме ксилола и затем при перемешивании в течение 45—60 мин. вводят 75 вес. ч. 50%-ной $H_2O_2$ (60°). Массу выдерживают при 60° до тех пор, пока на титрование 1 *мл* смеси (при йодометрич. определении $H_2O_2$) будет уходить <1 *мл* 0,1 н. р-ра $Na_2S_2O_3$. Смесь фильтруют и получают р-р смолы. 559 вес. ч. р-ра смолы смешивают с 175 вес. ч. безводн. обменника дауэкс 1 в основной форме, массу фильтруют и получают 45%-ный р-р смолы. 10 вес. ч. полученного р-ра смешивают с 20 вес. ч. 45%-ного р-ра I в ксилоле и с 0,03% (от нелетучего остатка р-ра I) нафтената Co, образовавшийся лак наносят на Sn-пластины и выдерживают 1 час при 175°. Получают покрытия, не изменяющиеся в кипящей воде (9 час.) и в 5%-ном р-ре NaOH (3 часа). Твердые вязкие и гибкие пленки могут быть также получены с использованием режима вулканизации (10 мин., 200°). Ненасыщ. I используют для этерификации полиоксисоединений (или) эпоксисоединений). Продукты этерификации после полимеризации по двойным связям образуют нерастворимые и неплавкие материалы, применяемые в качестве покрытий. М. Каплун

**6Л166. Способ очистки синтетических эфиров.** Wolff Bogdan, Kitel Karol. Sposób rafinowania syntetycznych estrów. [Zakłady Przemysłu Azotowego Kędzierzyn]. Польск. пат. 40586, 16.12.57.—Синтетические сложные эфиры с кислотным числом (КЧ) <1,5 очищают смешением с конц. р-ром соды или NaOH, после чего продукты нейтр-ции и избыток соды (или NaOH) удаляют смешением с адсорбентом, обладающим отбеливающими свойствами. К сырому $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ с КЧ <1 при ~95° добавляют 10—20%-ный избыток 30%-ной соды, интенсивно перемешивают до понижения КЧ <0,2, добавляют 1% (от эфира) отбеливающей земли, перемешивают 10—20 мин., отгоняют в вакууме воду и отфильтровывают очищ. эфир. А. Мышкин

**6Л167. Способ получения пластификаторов для пластмасс.** Oblój Józef, Jakubowicz Lidia. Sposób otrzymywania plastyfikatorów do zmiękczania tworzyw sztucznych. [Zakłady Przemysłu Azotowego Kędzierzyn]. Польск. пат. 40875, 15.04.58.—Пластификаторы для пластмасс получают этерификацией дикарбоновых к-т или их ангидридов моноэфирами, получаемыми из жирных к-т ($C_2$—$C_{10}$) и двухатомных спиртов, и одноатомными спиртами. 1000 *г* смеси жирных к-т $C_7$—$C_9$ этерифицируют 675 *г* $(CH_2OH)_2$, перегоняют продукт в вакууме, получая 900 *г* моноэфира, которым этерифицируют 650 *г* фталевого ангидрида (I) при 165—230° (при добавке $H_2SO_4$ т-ра р-ции ниже). К полученной смеси, имеющей кислотное число (КЧ) ~150—160, добавляют 500 *г* $C_4H_9OH$ и этерифицируют до достижения КЧ ~1—0,5, отгоняют избыток $C_4H_9OH$ и моноэфир до 210° при 15 *мм* рт. ст., остаток нейтрализуют до КЧ <0,5, очищают активированным углем (или перегоняют в вакууме) и получают 1500 *г* пластификатора. Вместо $C_4H_9OH$ для этерификации 2-й COOH-группы I можно использовать еще 1 моль исходного моноэфира. А. Мышкин

**6Л168. Способ арилирования ароматических и гетероциклических аминов замещенным бензиловым спиртом.** Kisfaldy Dajos, Thiele Kurt. Eljárás aromás és heterociklusos aminoknak helyettesített benzilalkohollal való arilezésére. [Richter Gedeon Vegyészeti Gyár Rt.]. Венг. пат. 145150, 15.08.59.—Реакцию арилирования ароматич.- или гетероциклич. аминов галоидозамещ. бензиловым спиртом проводят в неполярном р-рителе или в смеси р-рителей, т-ра кипения которых ниже температуры разложения реагентов, в присутствии щелочи (KOH или NaOH), с одновременным удалением воды с такой скоростью, чтобы кол-во р-рителя при этом существенно не изменилось. Смесь 10 *г* 2-аминопиридина, 19,7 *г* *n*-$ClC_6H_4CH_2OH$, 2,0 *г* KOH и 100 *мл* ксилола кипятят в течение 2 час., ксилол отгоняют в вакууме, а остаток обрабатывают 50 *мл* воды, получают 24,2 *г* сырого продукта, а после перекристаллизации из смеси спирт + вода (2 : 1,3) 22,6 *г* *n*-Cl-бензиламинопиридина, т. пл. 99—101°; аналогично получают с выходом 82,9% *n*-Br-бензиламинопиридин, т. пл. 102—103°; с выходом 78,5% *n*-метоксибензиламинопиридин, т. пл. 125°, хлоргидрат (ХГ) N-(*n*-хлорбензил)-1-нафтиламина, т. пл. 178—180°, ХГ N-(*n*-хлорбензил)-*n*-толуидина, т. пл. 202—206°; ХГ N-(*n*-хлорбензил)-анизидина, т. пл. 202°. С. Розенфельд

**6Л169. Ацилгидразинпроизводные *бис*-(4-диметиламинофенил)-метана и способ их получения.** Tien Jack M. Acyl hydrazine derivatives of bis-(4-dimethylaminophenyl) methane and process. Пат. США 2900388, 18.08.59.—Вещества ф-лы $R_2CHNHNHCOR'$ (**Ia—в**, а $R' = C_6H_5$, б $R' = 2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, в $R' = Cl_2C_6H_3$), R везде *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, R' — также алкил с 1—20 атомами C, арил, галоидарил, алкарил, алкоксиарил, нитроарил, оксиарил, гетероциклич. остаток, содержащий (или не содержащий) галоид или OH, получают: а) при р-циях $R_2CHOH$ (**II**) с $R'CONHNH_2$ (**IIIа—в**, а $R' = C_6H_5$, б $R' = 2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, а $R' = Cl_2C_6H_3$), б) при р-циях $R_2CH\text{-}NHNH_2$ (**IV**) со сложными эфирами ф-лы $R'COOR''$ (**Vа—б**, а $R' = 2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, $R'' = C_2H_5$, б $R' = Cl_2C_6H_3$, $R'' = C_2H_5$, в) при р-циях **IV** с $R'COX$ (X — галоид) и г) при восстановлении гидразонов ф-лы $R_2C{=}NNHCOR'$. Исходный **IV** синтезируют восстановлением $R_2C{=}NNH_2$ или при конденсации **II** с $N_2H_4$. Смесь 2,9 *г* **IIIа** и 5,7 *г* **II** в 60 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа и оставляют на ночь. Темную полутвердую массу отделяют, обесцвечивают активированным углем в кипящем $C_6H_6$ и осаждают петр. эфиром. Неочищ. продукт переосаждают петр. эфиром из горячего $C_6H_6$ и получают **Ia**, т. пл. 142—146°. Аналогично синтезируют I, где $R' = 3\text{-}O_2NC_6H_4$, т. пл. 139—144° (из бзл.); $4\text{-}O_2NC_6H_4$; $2\text{-}Cl\text{-}5\text{-}O_2NC_6H_3$; $4\text{-}Cl\text{-}3\text{-}O_2NC_6H_3$; 4-пиридил, т. пл. 180—182°; 3-пиридил; 2-пиридил; тетрахлор-4-пиридил; 2,6-дихлор-4-пиридил; 2,6-диокси-4-пиридил; 2,6-диокси-3,5-дихлор-4-пиридил; *н*-$C_{17}H_{35}$; *н*-$C_{13}H_{27}$. 10 *г* **Va** [получен из абс. спирта и $2,4\text{-}Cl_2C_6H_3COCl$ (**VI**)] кипятят 1 час с 4 *мл* $N_2H_4$ в 50 *мл* спирта. Выпадающие при охлаждении кристаллы отделяют, промывают водой, кристаллизуют из $CH_3OH$ и получают **IIIб**, т. пл. 166—168°. Вместо **Va** для синтеза можно использовать 5 *г* **VI**. Из **IIIб**, как указано выше, готовят **Iб**, т. пл. 161—163° (из бзл.). В смесь 5,6 *г* $C_6H_5COCl$ с 0,04 *г* мелкораздробленного Fe и 0,02 *г* $J_2$ пропускают при 50—60° $Cl_2$ до привеса 3,2 *г*. Смесь продувают воздухом (привес падает до 2,8 *г*), неочищ. продукт кипятят 1 час с 25 *мл* абс. спирта и 4 *мл* $C_5H_5N$ и получают **Vб** (смесь изомеров). Из **Vб** и $N_2H_4$, как указано выше, готовят **IIIв**, т. пл. 135—166° (смесь изомеров). Из **IIIв** и **II** синтезируют **Iв**, т. пл. 138—163° (смесь изомеров). I в обычном состоянии бесцветны, но в тесном контакте (в р-ре, расплаве или под давлением) с гидратированными алюмосиликатами, глинами и фенолами образуют окрашенные композиции, применяемые в качестве окрашивающего агента в процессах размножения печатных материалов. М. Каплун

**6Л170. Способ активации платинового катализатора для гидроконденсации L-фенилацетилкарбинола с первичными аминами.** Bauer Stefan, Országh Stefan. Spôsob aktivacie platinového katalyzátora pre hydrogenačnu tlakovu kondenzáciu 1-fenylacetylkarbinolu s primárnymi aminmi. Чехосл. пат. 92118, 15.10.59.—Pt-катализатор для гидроконденсации L-фенилацетилкарбинола (I) с первичными аминами активируют до-

бавкой гидроокисей металлов Fe-группы. Смесь 20 *мл* сырого 37,4%-ного **I** в 40 *мл* $(C_4H_9)_2O$, 7,5 *мл* 32%-ного водн. $CH_3NH_2$, 14 *мл* коллоидной Pt и 5 *мг* $Fe(OH)_3$ гидрируют при 2 *ати* и интенсивном перемешивании. По окончании р-ции водн. слой отделяют, трижды экстрагируют 30 *мл* $(C_4H_9)_2O$, органич. слои объединяют, сушат $Na_2SO_4$, фильтруют и при охлаждении осаждают с помощью HCl (газ) солянокислый L-эфедрин (**II**), осадок отфильтровывают, промывают 20 *мл* ацетона и перекристаллизовывают из воды, получая 6,89 *г* (68,5%) **II**. В аналогичных опытах с добавками к катализатору 10 *мг* $Ni(OH)_2$ и 30 *мг* $Co(OH)_2$ получают **II** с выходами 62,2 и 80,5%. Без добавок гидроокисей выход **II** 45—55%. А. Мышкин

**6Л171. Способ получения алкилированных в ядро ароматических аминов.** Stroh Rudolf, Ebersberger Josef, Haberland Hans, Hahn Wilhelm. Verfahren zur Herstellung von kernalkylierten aromatischen Aminen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1048277, 9.07.59.—Дополнение к пат. ФРГ 951501 (см. РЖХим, 1958, № 2, 5531). В основном пат. приведен способ алкилирования ароматич. аминов олефинами при 200—350° и 100—200 *ат* в присутствии Al и его сплавов. Найдено, что лучшие результаты получают при проведении р-ций в тех же условиях, но в присутствии Al и его соединений вместе с отбельными землями или катализаторами Фриделя-Крафтса (галоидные соединения металлов и неметаллов, ансольвокислоты или другие акцепторы H+). Вводимый Al рекомендуется активировать $HgCl_2$. В зависимости от условий проведения р-ций и от состава катализатора могут образоваться моно-, ди- и триалкилированные в ядро продукты (в случае наличия свободных для замещения мест), а также N-моно- и N,N-диалкилпроизводные. Смесь (в вес. ч.) 300 анилина (**I**), 6 отбельной земли, 6 Al-порошка и 0,2 $HgCl_2$ нагревают в автоклаве до 340° и нагнетают пропилен (**II**) до давл. 250 *ат*. Давление поддерживают на указанном уровне 4 часа (поглощается 1,1 моля **II** и 1 моль **I**). Массу размешивают с водой, подщелачивают, органич. слой фракционируют и получают 62% изопропиланилина и 28% 2,6-диизопропиланилина (**III**) (в р-цию входит 93% **I**). Даны примеры р-ции **I** с **II** в различных условиях в присутствии указанных выше катализаторов и в присутствии $AlCl_3$ с Al (при р-циях получают смеси, содержащие в различных соотношениях 2-изопропиланилин, **III** и 2,4,6-триизопропиланилин). Даны также другие примеры алкилирования в различных условиях (указаны исходные амины, олефины, продукты р-ций, выход в % и т. кип. в °С/*мм* рт. ст.) **I**, этилен (**IV**), 2,6-диэтиланилин, 96, — и 2-этиланилин (**V**), 6,9, —: **I**, бутилен, бутиланилин, —, 108—110/10 и дибутиланилин, —, 140/10; **I**, изобутилен, *трет*-бутиланилин, 47,4 и 62,3, 104/10 и ди-*трет*-бутиланилин, 29,8 —; *о*-толуидин, **IV**, 2-метил-6-этиланилин, 87,4, 102/10; *о*-толуидин, **II**, 2-метил-6-изопропиланилин, 73,0, 108—110/10; *м*-толуидин, **IV**, 3-метил-2,6-диэтиланилин, 92,8, 125/10; *п*-толуидин, **IV**, 4-метил-2,6-диэтиланилин, —, 122/10; *п*-толуидин, **II**, 4-метил-2,6-диизопропиланилин, 66,1 132—133/10; 2,4-толуилендиамин, **IV**, 1-метил-3,5-диэтилфенилендиамин-2,4, 95, 150—151/5, диацетильное производное, т. пл. 310—311°; 2,6-толуилендиамин, **IV**, 1-метил-3,5-диэтилфенилендиамин-2,6, —, 152—155/5, т. пл. 58°, диацетильное производное, т. пл. 324—326°; толамин (технич. смесь ~70% 2,4- и ~30% 2,6-толуилендиаминов), **IV**, смесь диэтилированных продуктов, —, 150—154/5; дифениламин, **IV**, 2,2-диэтилдифениламин, 93, 173—174/10, N-нитрозопроизводное, т. пл. 63—65° (последнее производное в эф.-спирт. HCl перегруппировывается в 4-нитрозопроизводное, т. пл. 100—102°, которое при щел. гидролизе дает **V**); *м*-фенилендиамин, **IV**, триэтилфенилендиамин, 90, 170/10; бензидин, **IV**, тетраэтилбензидин, —, 250—260/7, дихлоргидрат, т. пл. 229—231°, диацетильное производное т. пл. 346—348; **V**, **II**, 2-этил-6-изопропиланилин, 85,2, 118—120/10, бензоильное производное, т. пл. 246—247°: *о*-хлоранилин, **IV**, 2-этил-6-хлоранилин, 83,1, 108—110/10, (96/5); *м*-хлорэтиланилин, **IV**, 3-хлор-2,6-диэтиланилин, 94,3, 138/10 (124/5), бензоильное производное, т. кип. 185—187°, ацетильное производное, т. пл. 154—155° (побочно могут образоваться также 3-хлор-2-этиланилин, т. кип. 116°/10 *мм*, ацетильное производное, т. пл. 165—166° и 5-хлор-2-этиланилин, т. кип. 124°/10 *мм*, ацетильное производное, т. пл. 141—142°); N-этиланилин, **IV**, 2, N-диэтиланилин, 85, 102—103/10. Даны также примеры этилирования смесей 2,4- и 2,6-толуилендиаминов с **I** и смеси дифениламина с **I**. В качестве составных частей каталитич. смесей в указанных выше синтезах применяют $AlCl_3$, анилид Al, комплексное соединение **I** с $AlCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $BF_3$, $TiCl_4$, $SiCl_4$ и $VCl_3$. М. Каплун

**6Л172. Получение чистого винилфталимида.** Татикава Тосихиса, Танака Дзюндзи [Куносима кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5563, 26.07.57.—10 *кг* неочищ. *о*-$C_6H_4(CO)_2NCH{=}CH_2$ (**I**) перекристаллизовывают один раз из петр. эфира, нагревают 2 ч. при 150—200 со 100 *г* порошка Cu, перегоняют в вакууме, отделяют фракцию с т. кип. 155—162°/ /200 *мм*, и кристаллизуют из петр. эфира; получают 8,5 *кг* очищ. **I**, т. пл. 85,8—86. Порошкообразную медь можно заменить 100 *г* 2-$C_{10}H_7NHC_6H_5$ или $(2\text{-}C_{10}H_7)_2NH$, как в-вами, препятствующими полимеризации. Н. Прыткова

**6Л173. Способ получения амида салициловой кислоты из растворов, получаемых реакцией эфиров салициловой кислоты с водным аммиаком.** Bernzott Hermann. Způsob výroby amidu kyseliny salicylové z roztoků ziskaných reakcí esterů kyseliny salicylové se čpavkovou vodou. Чехосл. пат. 91807, 15.09.59.—Амид салициловой к-ты (**I**) отделяют от избыточного $NH_3$ и образующегося при р-ции спирта обработкой реакционной смеси водяным паром. Смесь, содержащую 20 вес.% **I**, нагревают в первом теплообменнике до 50°, во втором до 60°, при этом начинает выделяться $NH_3$, в третьем до 85—95°, и вводят со скоростью 25 *л* в 1 час сверху в колонну, заполненную кольцами Рашига. Снизу подают 6,8 *кг* водяного пара (105°), который увлекает с собой $CH_3OH$ и $NH_3$. Из низа колонны отводят р-р **I**, который после охлаждения кристаллизуется, т. пл. 140,0—140,5°. Выход безводн. **I** 4875 *кг* в 1 час. Т. Зварова

**6Л174. Дицианоалкил- и дицианоалкенилполигидрокарбилксилилены.** Condo Fred E., Martin Robert W. Di(cyanoalkyl) and di(cyanoalkenyl) polyhydrocarbylxylylenes. [Shell Development Co.]. Пат. США 2891088, 16.06.59.—Взаимодействием дигалоидалкилтри- или тетрагидрокарбилбензолов с NaCN и KCN получают соответствующие дицианоалкильные соединения, которые гидрируют в присутствии $NH_3$ до диаминов (Д). Смешивают 0,1 моля бисхлорметилдурола, 0,246 моля KCN и 1 *г* KJ в 80 *мл* воды и 200 *мл* диоксана, выдерживают 10 час. при 85—95° и получают бисцианметилдурол (**I**), т. пл. 267—268°, выход 90%. При гидрировании **I** в тетрагидрофуране, насыщ. $NH_3$ при 80—100° и давл. ~120 *ати*, получают >90% *бис*-(β-аминоэтил)-дурола (**II**), т. пл. 103—105° (из $C_7H_{16}$). Кратко описаны производные пренитола, изодурола и 3,4,6-триметилбензола. Д образует с двуосновными к-тами волокнообразующие полиамиды. И. Берлин

**6Л175. Винилфенилалифатические аминокислоты.** Mock Richard A., Morris Leo R. Vinylphenyl aliphatic aminocarboxylic acids. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2840603, 24.06.58.—Соединения ф-лы $CH_2{=}CHC_6H_4CRR'NR''R'''$ (**I**), где R = H, COOM, $CH_2COOM$ (M — металл или H), R′ = H или $CH_3$, R″ и R‴ = H, $CH_3$, $CH_2C_6H_4CH{=}CH_2$, $CH_2COOM$, $CH_2CH_2N(CH_2COOM)_2$, причем ⩾1 из R, R″ и R‴ — COOM, получают при р-ции винилбензилхлорида, содержащего 60—65%

вес. *п*- и 40—45% вес. *о*-изомеров, с аминокислотой при pH от 8 до 11 в присутствии инертного р-рителя — низшего спирта или диоксана. I выделяют подкислением смеси сильной к-той. I могут быть получены также р-цией винилбензиламина с ненасыщ. соединениями, напр. диэтиловым эфиром малеиновой к-ты или акрилонитрилом с последующим гидролизом образующихся продуктов. К кипящей смеси 133 *г* иминодиуксусной к-ты, 1 *л* воды, 1,5 *л* $CH_3OH$ и р-ра 66 *г* NaOH в 250 *мл* воды в течение 1 часа прибавляют 153 *г* винилбензилхлорида. Полученную реакционную массу извлекают $CHCl_3$ (4 × 25 *мл*), экстракт смешивают с водой, $CHCl_3$ оттоняют и после охлаждения доводят pH р-ра до 2,0. Выпадает **I**, R = R′ = H, R″ = R‴ = $= CH_3COOH$ (**Ia**). Аналогично получают др. **I.** К р-ру 34 *г* хлоргидрата винилбензиламина в 200 *мл* воды добавляют р-р 9,6 *г* NaOH в 80 *мл* воды. Винилбензиламин экстрагируют эфиром и экстракт после сушки прибавляют к 68,8 *г* диэтилмалеата. Смесь выдерживают 6 дней при ~20°, после чего при перемешивании добавляют 16 *мл* конц. HCl и 200 *мл* воды. Получают 49,1 *г* N-(винилбензил)-диэтилового эфира аспарагиновой к-ты, $n^{20}D$ 1,5144, который затем кипятят 3 часа с 16,1 *г* NaOH в 150 *мл* воды с последующим подкислением продуктов р-ции конц. HCl до pH 2,0. Получают 30 *г* N-(винилбензил-аспарагиновой к-ты (**Iб**). Аналогично получают др. **I.** При р-ции 13,2 *г* *п*-винилбензальдегида с р-ром 12,6 *г* малоновой к-ты в 6 *г* конц. $NH_4OH$ и 50 *мл* спирта при т-ре кипения смеси с последующим подкислением продуктов р-ции HCl получают 10 *г* 3-(*п*-винилфенил)-β-аминопропионовой к-ты. Аналогично получают 2-(*п*-винилфенил)-аминоуксусную к-ту. I можно получать р-цией $ClCH_2COOH$ с соответствующим аминосоединением, содержащим винилбензильную группу и группу —NH—, в щел. среде. К смеси 12,5 *г* **Iб**, 7,1 *г* $ClCH_2COOH$ и 85 *мл* воды и добавляют водн. р-р NaOH до pH 10, смесь кипятят 26 час. Во время нагревания непрерывно добавляют р-р NaOH для поддержания pH 10. После окончания р-ции смесь подкисляют HCl (к-та) до pH 2,0 и получают N-(карбоксиметил)-N-(винилбензил)-аспарагиновую к-ту. Этим способом получены также др. **I.** Получаемые I являются твердыми кристаллич. в-вами, разлагающимися при нагревании и способными извлекать ионы металлов из р-ров. Внутрикомплексные соединения (ВС) на их основе готовят диспергированием I в воде или в 1N р-ре KCl с последующим добавлением металла в форме хлорида (напр. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$). Индивидуальные I могут полимеризоваться в присутствии перекисных соединений в р-рителе и без него при нагревании. Полимеры, содержащие одну группу $CH_2=$ $=CH—C_6H_4$ растворимы в воде и водн. щел. р-рах. Р-р 23 *г* **Ia** в 1300 *мл* воды облучали УФ-лучами 3 дня при 90°. Получено 11 *г* бледно-желтого порошкообразного полимера, который образует ВС при добавлении к нему $CuCl_2$ или $FeCl_3$. Аналогично получены другие полимеры. 0,1085 *г* полимера из **Ia** смешивали с 200 *мл* р-ра, который содержал KCl (1N). $CuCl_2$ ($1{,}0155 \cdot 10^{-3}$ *M*). При этом частицы полимера окрашивались в голубой цвет, а р-р обесцвечивался, очищаясь от ионов $Cu^{++}$. Полимер регенерируют промывкой р-ром KCl. Ю. П.

**6Л176. Способ получения DL-N-бензиласпарагиновой кислоты.** Maecker Hans-Jurgen. Způsob výroby kyseliny DL-N-benzylasparagové. Чехосл. пат. 91949, 15.09.59.—При получении DL-N-бензиласпарагиновой к-ты (I) р-цией малеиновой к-ты (II) с бензиламином (III) в водн. р-ре при 90—100°, к горячему р-ру после р-ции добавляют холодную воду и NaOH и экстрагируют III хлороформом. 3,5 *кг* **II** растворяют в 7 *л* воды при 76° и после охлаждения до 55° в течение 25 мин. при перемешивании приливают 6,8 *кг* **III** т-ра поднимается до 94—95°, перемешивают еще некоторое время, нагревая смесь при 95° паровым змеевиком, добавляют 6 *л* холодной воды с 2,76 *л* 33%-ного NaOH и экстрагируют выделившийся **III** трижды по 15 мин. 4-литровыми порциями $CHCl_3$. К щел. р-ру добавляют 3,2 *л* HCl (к-та) до pH 3, отсасывают выделившуюся **I**, промывают ее 3 *л* холодной воды и сушат, получая 6,39 *кг* (95,5%) **I** с т. пл. 194°. А. Мышкин

**6Л177. Полифторалкил- *п*- толуолсульфонаты.** O'Rear Jacques G., Faurote Philip D. Polyfluoroalkyl *p*-toluenesulfonates. [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2894971, 14.07.59.—Соединения ф-лы *п*-$CH_3C_6H_4$-$SO_2OCH_2(CF_2CF_2)_nH$ (**Ia—б, а** $n = 3$, **б** $n = 5$), где также $n = 3—10$, получают р-цией спирта $H(CF_2CF_2)_nCH_2$-OH с *п*-толуолсульфохлоридом (**II**) в присутствии водн. щелочи, 3,6 моля $H(CF_2CF_2)_3CH_2OH$ и 3,5 моля **II** расплавляют, и к смеси прибавляют 4 моля NaOH в виде р-ра в 500 ч. воды в течение 3 час. (т-ра < 55°); перемешивают 16 час. при 55° и нейтрализуют 319 ч. конц. HCl. Воду удаляют с толуолом, соль отфильтровывают и перегонкой фильтрата выделяют **Ia,** выход 92%, т. кип. 126°/0,5 *мм*, т. пл. 33°, $n^{20}D$ 1,4123, $d_4^{20}$ 1,592 (переохлажденная жидкость). Аналогично получают **Iб,** выход 79%, т. кип. 149°/0,5 *мм*, т. пл. 77—80°. **I** являются прочными соединениями, термически и гидролитически устойчивы, применимы в качестве теплоносителей и смазочных в-в, а также для получения полифторалкилйодидов. Р. Слуцкин

**6Л178. Способ получения 4-хлорбензальдегид-2-сульфокислоты.** Boboli Edyta. Sposób wytwarzania kwasu 4-chlorobenzaldehydo-2-sulfonowego. [Instytut Barwników i Półproduktów]. Польск. пат. 40578, 7.01.58.—4-хлорбензальдегид-2-сульфокислоту (**I**) получают сульфированием `хлортолуола (**II**) 100%-ной $H_2SO_4$ и окислением полученного продукта $Mn_2(SO_4)_3$. 221 ч. *п*-**II** сульфируют 710 ч. 100%-ной $H_2SO_4$ при 100°, разбавляют 285 ч. воды и 953 ч. 97%-ной $H_2SO_4$, добавляют при 40° в течение 1 часа к окислительной пасте, перемешивают 2 часа, нагревая до 120°, и получают Mn-соль **I.** Приготовление пасты: 479,5 ч. $Mn_2(SO_4)_3$ смешивают с 543 ч. воды, добавляют 411 ч. 97%-ной $H_2SO_4$, поддерживая т-ру ~40°, в течение 20—40 мин. добавляют 311,2 ч. $MnO_2$, нагревают 2 часа при 120°, охлаждают и разбавляют 325 ч. воды для получения 56%-ной $H_2SO_4$. А. Мышкин

**6Л179. Способ получения 3,3′,5,5′,4″-пентахлор-2,2′-диокситрифенилметан-2″-сульфокислоты.** Boboli Edyta, Stammer Chaim, Klahr Leon, Kremky Elżbieta. Sposób wytwarzania kwasu 3,3′,5,5′4″-pięciochloro-2,2′-dwuhydroksytrójfenylometano-2″- sulfonowego. [Instytut Barwników i Półproduktów]. Польск. пат. 40566, 20.12.57.—3,3′,5,5′,4″-пентахлор-2,2′-диокситрифенилметан-2″-сульфокислоту (**I**) получают конденсацией 4-хлорбензальдегид-2-сульфокислоты (**II**) с 2,4-дихлорфенолом (**III**) в присутствии $H_2SO_4$ с использованием мочевины (**IV**) в качестве катализатора. 136 *кг* 97%-ной $H_2SO_4$ в течение 25—30 час. перемешивают с 22 *кг* **II**, 36 *кг* **III** и 1,1 *кг* **IV** при 75—80° разбавляют водой до 12%-ного содержания $H_2SO_4$, отпаривают избыток **III** и получают **I.** Аналогично можно конденсировать изомер **II** с подходящим хлорфенолом. А. Мышкин

**6Л180. Способ получения индикаторов на основе сульфофталеиновых производных иминоуксусной кислоты и хрома.** Körbl Jiří. Způsob přípravy metalochromních indikátorů na basi sulfonftaleinových derivátů kyseliny iminodioctové. Чехосл. пат. 91363, 15.08.59.—Конденсацией сульфофталеинов, незамещ. в 3 и 3′-положениях, с иминодиуксусной к-той (**I**) и формалином (**II**) в кислой среде в присутствии ионов щел. металлов при 10—100° получают индикаторы типа комплексонов. 7,3 ч. тимолсульфофталеина и 6 ч. Na-соли **I** или эквивалентного кол-ва **I** и NaOH смешивают с 50 ч. лед. $CH_3COOH$ и 4 ч. **II**, смесь нагревают 2 часа до 70—100°, $CH_3COOH$ отгоняют в вакууме, после экст-

ракции остатка спиртом получают Na-соль 3,3′-*бис*-(дикарбоксидиметилиминометил) -тимолсульфофталеина (III — к-та). 7,5 ч. Na-соли III растворяют в 10 *г* воды, добавляют 5 ч. конц. HCl и смесь испаряют досуха в вакууме. Сухой остаток промывают 10 ч. спирта, фильтруют и сушат, получают 6,7 ч. III. З. Смелый

6Л181. **Способ получения хлораминов из кальциевых солей ароматических сульфамидов.** Koudela Zdeněk, Horák František. Způsob výroby chloraminů z vápenatých soli aromatických sulfamidů. Чехосл. пат. 91216, 15.08.59.—Хлорамин $C_6H_5SO_2NClNa \cdot 1,5\ H_2O$ (I) или $CH_3C_6H_4SO_2NClNa \cdot 3H_2O$ получают хлорированием Ca-солей бензол (II)- или толуолсульфамидов (III) и взаимодействием полученных дихлораминов с Na-солями II или III. 100 *кг* II промывают водой, растворяют в 1300 *л* известковой воды при 40° (*d* 1,05) и фильтруют, фильтрат насыщают $Cl_2$ до кислой р-ции, осадок отфильтровывают и при перемешивании и нагревании добавляют к р-ру, содержащему 100 *кг* II, 51 *кг* NaOH и 710 *л* воды, при охлаждении выделяется I (выход 95%). З. Смелый

6Л182. **Способ получения *п*-толуолсульфокарбамидов.** Windholz Tamás. Eljárás p-toluolszulfonil — karbamidok előállítására. [Gyógyszeripari Kutató Intézet]. Венг. пат. 145004, 15.06.59.—Патентуется способ получения $CH_3C_6H_4SO_2NHCONRR'$ (I), где R и R′ = H, алкил, арил, р-цией $CH_3C_6H_4SO_2X$ и YRR′, где X и Y — радикалы, содержащие группы-NCOSR″ и HN-(R″ = H, алкил, щел. металл), при т-ре > 40° в щел. среде. 1,71 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NH_2$ растворяют в 15 *мл* ацетона, прибавляют 3,8 *г* $K_2CO_3$ и в течение 2-х час. добавляют по каплям 2 *мл* $C_6H_5CH_2CSCl$, перемешивают 8 час., удаляют ацетон, а маслянистый остаток экстрагируют эфиром, получают из экстракта *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NHCSOK$ (II), т. пл. 128—130°. К II добавляют избыток $C_4H_9NH_2$ и выдерживают при 100° в течение 5 час., после удаления избытка амина маслянистый остаток растворяют в 2-н. NaOH (примеси удаляют с помощью эфира), подкисляют и перекристаллизацией из водн. спирта получают I (R = H, R′ = $C_4H_9$), т. пл. 128—129°. М. К.

6Л183. **Получение эфиров алкил(арил)борной кислоты.** Stafiej Stanley F. Preparation of esters of an oxy acid of boron. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2862951, 02.12.58.—Предложен новый метод разложения промежуточного комплекса (ПК), образующегося при р-ции $B(OR)_3$ с R′X и Mg или R″MgX (R, R′, R″ — алкил, циклоалкил, алкенил, циклоалкенил, арил, аралкил, X = Cl, Br, J). Хороший выход эфиров борных к-т достигается при разложении ПК насыщ. водн. р-ром соли $NH_4^+$, имеющий $pK \leqslant 4,75$ [$NH_4NO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4Cl$ и др.]. $C_4H_9MgBr$ в 125 *мл* эфира (из 24 *г* $C_4H_9Br$ и 4,9 *г* Mg) по каплям прибавляют к 46 *г* $B(OC_4H_9)_3$ (I) при перемешивании за 1 час при т-ре —78°. Смесь выдерживают при ~20° 16 час., после чего к ней по каплям добавляют водн. р-р $NH_4Cl$ при 0°. Жидкую часть отделяют декантацией от Mg-соли, и отгоняют $C_4H_9B(OC_4H_9)_2$, выход 49%, т. кип. 105°/10 *мм*. Аналогично получают *о*-$CH_3C_6H_4B(OC_4H_9)$, т. кип. 139—140°/10 *мм* и $C_6H_5B(OC_4H_9)_2$. 25 *мл* I и 24,3 *г* Mg-стружек загружают в колбу, где к ним прибавляют немного $C_6H_5Br$ вместе с кристаллом $J_2$ для инициирования р-ции. После начала р-ции медленно при перемешивании добавляют 1060 *мл* I и 175 *г* $C_6H_5Br$. После окончания процесса смесь обрабатывают р-ром $NH_4Cl$. При этом получают с хорошим выходом $C_6H_5B(OC_4H_9)_2$. Ю. П.

6Л184. **Способ получения металлорганических комплексных соединений.** Fischer Ernst Otto, Hafner Walter. Verfahren zur Herstellung metallorganischer Verbindungen vom Typ der Additionskomplexe. [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1054456, 24.09.59.—При взаимодействии солей переходных металлов 4—8 групп периодической системы с замещ. или незамещ. ароматич. углеводородами (АУ) в присутствии катализатора типа Фриделя — Крафтса (преимущественно $AlCl_3$) и восстановителя (порошки металлов) образуются комплексные соединения (КС), причем металл переходит в более низкую валентность, напр.: $3CrCl_3 + 2Al + 6C_6H_6 + AlCl_3 \rightarrow 3[Cr(C_6H_6)_2]^+ \cdot [AlCl_4]^-$. Р-ции проводят при т-ре > 100°, в присутствии или отсутствии инертного р-рителя (парафины), иногда в автоклаве, без доступа влаги и $O_2$ воздуха. Протекание р-ции часто сопровождается характерными изменениями окраски. В случае солей металлов низшей валентности восстановитель не применяют. При действии на КС восстановителя типа $H_2NOH$, ронгалита и т. п. получают КС, в которых металл имеет низшую валентность, а также незаряженные КС (НКС). НКС легко окисляются, но термически устойчивы и могут возгоняться в вакууме, хорошо растворимы в органич. р-рителях. Растворимые в воде катионы КС могут быть осаждены анионами типа $J^-$, $ClO_4^-$, пикрат, $(C_6H_5)_4B^-$ и т. п. Смесь 3,0 *г* $AlCl_3$, 5 *г* безводн. $CrCl_3$, 0,7 *г* Al и 15 *мл* $C_6H_6$ встряхивают 15 час. при 150° в предварительно эвакуированной запаянной трубке. К части реакционной смеси добавляют при охлаждении метанол и воду. Из водн. фазы после подкисления $CH_3COOH$ осаждают катион $[Cr(C_6H_6)_2]^+$ ($A^+$) в виде пикрата или перхлората. Ко второй части смеси приливают 200 *мл* $C_6H_6$ и насыщ. р-р 30 *г* $Na_2S_2O_4$, затем при перемешивании добавляют конц. р-р 50 *г* KOH. Смесь перемешивают еще 2 часа, органич. слой отделяют (в атмосфере $N_2$), сушат над KOH, отгоняют р-ритель и возгоняют остаток при 150—170° в высоком вакууме. Получают $Cr(C_6H_6)_2$ (*A*), выход 50%, т. пл. 284—285°. Через р-р 8 вес. ч. *A* в 500—1000 ч. воды пропускают воздух до полного окисления $A \rightarrow A^+$, вытесняют воздух $N_2$ и приливают р-р $Na[C_5H_5Cr(CO_3)]$, приготовленный из 10 ч. дициклопентадиенилхрома. Получают с хорошим выходом $A^+ [C_5H_5Cr(CO)_3]^-$, темно-зеленые кристаллы (после возгонки в вакууме при 125—130°), устойчивые на воздухе. Описано приготовление $A^+$ и *A* в иных условиях. Аналогично из $CrCl_3$ и различных АУ получают $[Cr(АУ)_2]^+$ (указаны АУ): тетралин, дифенил (I), толуол, мезитилен (II), гексаметилбензол, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы, а также $[Cr(АУ)_2]$ (указаны АУ, т. пл. в °C): толуол, —; I, 112; II, 117—118; гексаметилбензол, разл. > 210. Описано также приготовление КС общей ф-лы $[M(AH)_2]^{n+}$ (M—Fe, Ru, Re, Co, Rh, Jr, а также НКС): $Mo(C_6H_6)_2$, $W(C_6H_6)_2$ и $V(C_6H_6)_2$, выход 25%, т. пл. 277—278°. Получены также р-ры КС $C_6H_6$ и Ti, Zr, V, Fe. КС и особенно НКС применяются как катализаторы и добавки к топливу, для приготовления металлич. зеркал и чистых металлов, а также как полупродукты при получении других соединений металлов. Н. Майер

6Л185. **Получение фенилалкилхлорсиланов.** Ashby Bruce A. Preparation of phenyl alkylchlorosilanes. [General Electric Co.]. Пат. США 2888478, 26.05.59.—Фенилалкилхлорсиланы получают при взаимодействии соединений общей ф-лы $(C_6H_5)_mSiR_nCl_{4-m-n}$ и $R'_pSiCl_{4-p}$ (где R и R′ — алкил, $m = 2—4$, $n = 0—1$, $m + n$ 4, $p = 1—2$) в присутствии 0,01—10 вес.% $ZrCl_4$ при т-рах 125—500°, при атмосферном или повышенном давлении; р-ция лучше проходит в присутствии H-содержащих хлорсиланов, напр., $CH_3SiHCl_3$ (I), $C_6H_5SiHCl_3$ и т. д. $ZrCl_4$ вызывает диспропорционирование только арильных радикалов и не оказывает влияния на алкильные радикалы. 33 ч. $(C_6H_5)_3SiCH_3$ (II), 37 ч. $CH_3SiCl_3$ (III) и 7 ч. $ZrCl_4$ нагревают в автоклаве при 200° 16 час., получают $(C_6H_5)(CH_3)SiCl_2$ (IV), содержащий 9% $C_6H_5Si(CH_3)_2Cl$ (V). Аналогично 66 ч. II, 75 ч. III, 14 ч. $ZrCl_4$ и 7,8 ч. I нагревают 16 час. при 150°, получают 48,4 ч. IV, содержащего 0,3 вес.% $C_6H_5SiCl_3$. Смесь 232,5 ч. $(C_6H_5)_2CH_3SiCl$, 299 ч. III и 26,5 ч. I нагревают при перемешивании 16 час. при 150° в 1 *л* автоклава, получают 203 ч. IV, содержащего 0,28% V, выход 77% на вошедший в

р-цию **III**. Аналогично из 42 ч. $(C_6H_5)_4Si$, 37,5 ч. **III**, 5 ч. $ZrCl_4$ и 5 ч. I получают 87% **IV**. Приведены другие примеры. Исследовано влияние т-ры, давления, соотношение реагентов и время нагревания на выход **IV**, который применяют для получения эластомеров и смол. Л. Волкова

6Л186. **Алифатические арилфосфиты.** Boyer William P., Mangham Jesse Roger. Aliphatic aryl phosphites. [Virginia-Carolina Chemical Corp.]. Пат. США 2866807, 30.12.58.—Вещества ф-лы $(RO)_mP(OR')_n$ (I), R — алкил или алкенил, R′ — моноалкиларил, $m + n = 3$, получают по схемам: $R'OPCl_2$ (**II**, $R' = C_6H_5$ **IIa**) + 2ROH → I + 2HCl; $(R'O)_2PCl$ (**III**, $R' = C_6H_5$ **IIIa**) + ROH → I + HCl. В качестве акцептора HCl используют $NH_3$. Р-ции протекают при т-ре от −10 до 25° и в присутствии (или без) 2—3 ч. (на 1 ч. конечного продукта) инертного р-рителя (углеводороды, избыток ROH). Скорость введения $NH_3$ в смесь подбирают такую, чтобы масса оставалась приблизительно нейтральной. Исходные **II** и **III** готовят по схеме $(R'O)_3P + PCl_3 \rightleftarrows$ **II** + **III** или по схеме $6R'OH + 3PCl_3 \rightarrow$ **II** + **III** + $(R'O_3)P + 6HCl$. 124 *г* $PCl_3$ и 186 *г* $(C_6H_5O)_3P$ кипятят 5,5 час. (т. кип. смеси за это время повышается от 85 до 140°). Смесь фракционируют и получают 66 *г* **IIIa**, т. кип. 110—113°/0,4 *мм*, $n^{25,7}D$ 1,5760, $d_4^{26}$ 1,242; 84,5 *г* **IIa**, т. кип. 86—90°/10 *мм*, $n^{26}D$ 1,5380, $d_4^{27}$ 1,353 и фракцию, содержащую **IIa** и **IIIa** вместе с некоторыми кол-вами исходных в-в. Аналогично получают **II**, R′ = *n*-толил, т. кип. 103—106°/10 *мм*, $n^{30}D$ 1,5478, $d_4^{20}$ 1,304 и **III**, R′ = *n*-толил, т. кип. 138—140°/0,08 *мм*, $n^{30}D$ 1,5624, $d_4^{20}$ 1,188. Смесь 216,6 *г* *o*-крезола с 137,4 *г* $PCl_3$ нагревают в течение 4,5 час. от 25 до 60°. В течение последнего часа сосуд со смесью эвакуируют (должно удалиться 94% HCl от теоретич. кол-ва, вакуум устанавливается ~100 *мм* рт. ст.). Массу фракционируют и получают 22,0 *г* **II**, R′ = *o*-толил, т. кип. 98—101°/11 *мм*, $n^{30}D$ 1,5514, $d_4^{20}$ 1,306, и 122,5 *г* **III**, R′ = *o*-толил, т. кип. 135—139°/0,05 *мм*, $n^{30,5}D$ 1,5666, $d_4^{20}$ 1,193. Аналогично синтезируют другие **II** (указаны R′, т. кип. в °С/*мм* рт. ст.) *n*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил, 132—150/1,5; толил (смесь *м*- и *n*-изомеров), —; нонилфенил (в основном *n*-изомер), 130—135/0,15, $n^{31,4}D$ 1,5139, $d_4^{20}$ 0,987 и **III** (указаны R′ и т. кип. в °С/*мм* рт. ст.) *n*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил, 215—222/0,5; толил (смесь *м*- и *n*-изомеров), —; нонилфенил (в основном *n*,*n*′-изомер), 220—231/0,15, $n^{30,2}D$ 1,5238. Даны также примеры р-ций фенола с $PCl_3$. К перемешиваемой смеси 26,1 *г* 2-этилгексанола, 90 *мл* гексана и 0,1 *г* метилового красного прибавляют по каплям 50 *г* **IIIa** и 90 *мл* гексана (т-ру наружным охлаждением поддерживают ~0—5°). Одновременно в смесь пропускают $NH_3$ с такой скоростью, чтобы р-р был слабо щелочным (время введения 30 мин.). Массу перемешивают еще 10 мин., дают ей нагреться до 10°, при энергичном перемешивании прибавляют к ней 150 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и перемешивают еще 10 мин. Органич. слой упаривают при 90°/20 *мм*, остаток перегоняют и получают 51,5 *г* **I**, R = 2-этилгексил, $R' = C_6H_5$, $m = 1$, т. кип. 148—156°/0,15 *мм*, $n^{27,4}D$ 1,5207, $d_4^{20}$ 1,056. Аналогично из 65 *г* **IIa** получают 101 *г* **I**, R = 2-этилгексил, $R' = C_6H_5$, $m = 2$, т. кип. 148—156°/0,06 *мм*, $n^{26}D$ 1,4791, $d_4^{20}$ 0,964. Даны примеры синтеза других **I** [указаны R, R′, *m*, т. кип. в °С/*мм*, *nD* при т-ре (в скобках в °), $d_4^{20}$]: 2-этилгексил, *n*-толил, 1, —, 1,5191 (30,8), 1,032; 2-этилгексил, *n*-толил, 2, —, 1,4738 (30,7), 0,946; 2-этилгексил, *o*-толил, 2, 143—148/0,05, 1,4749 (30,9), 0,954; 2-этилгексил, *o*-толил, 1,146—150/0,05, 1,5164 (27,2), 1,027; 2-этилгексил, *n*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил, 1, —, 1,5037 (26), 0,960; аллил, *o*-толил, 1, 120—127/0,05, 1,5453 (32), —; 3-циклогексен-1-илметил, *o*-толил, 1, —, 1,5516 (25,5), —; аллил, *n*-нонилфенил, 1, —, 1,5100 (25,5); 2-этилгексил, *n*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил, 2, —, 1,4828 (25), 0,935. Даны также примеры получения различных смесей **I** (из смесей различных **II** и **III** и **II** с **III** в различных соотношениях (указаны R, R′, *m*, $n^{27}D$ и $d_4^{20}$)' 2-этилгексил, *n*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил, 1 и 2, —, —; 2-этилгексил, *м*- и *n*-толил, 1 и 2, —, —; 2-этилгексил, $C_6H_5$, 1 и 2, 1,5247 и 1,4933 (при 26°), 1,058 и 0,901 (в зависимости от состава смеси); изооктил, *м*- и *n*-толил, 1 и 2, т. кип. 157—165°/0,07 *мм*; олеил, $C_6H_5$, 1 и 2, 1,4988 и 1,4882, 0,960 и 0,943; олеил, *м*- и *n*-толил, 1 и 2 1,5050 и 1,4823, 0,970 и 0,923; аллил, *n*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил, 1 и 2, 1,5152 и 1,4830, 0,997 и 0,917. **I** используют в качестве стабилизаторов для защиты виниловых смол и синтетич. каучуков от термич. воздействий. **I** предупреждают также образование поверхностных корок при нагревании указанных материалов. Даны примеры стабилизации GRS в латексе. Приведены цветности каучуков, степени образования корок и вязкости по Муни (контроль и продукты, стабилизованные различными **I** и триарилфосфитами). Н. Маторина

6Л187. **Способ получения органических фосфиновых кислот.** Horner Leopold, Hoffmann Hellmut, Wippel Hans Günther. Verfahren zur Herstellung von organischen Phosphinsäuren. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1044813, 14.05.59.—К-ты ф-лы $RR'P(=O)OH$ (I), где R и R′ — алкил, арил, алкенил, аралкил или циклоалкил, получают нагреванием до 360°, преимущественно 210—270°, окиси фосфина $RR'R''P(=O)$ (II), где R″ — арил или арилметил (R, R′ и R″ могут содержать алкокси- или аминогруппы), в присутствии гидроокиси щел. или щел.-зем. металла, преимущественно NaOH. Р-цию проводят до прекращения выделения $R''H$. Реакционную смесь растворяют в воде и подкисляют минер. к-той; **I** выделяют фильтрованием или экстрагированием органич. р-рителем ($CHCl_3$). Выход **I** 80—100%. Смесь 1 моля $(C_6H_5)_3PO$ и 2 молей порошка NaOH нагревают при 250° 1 час; при этом отгоняется 1 моль $C_6H_6$. Смесь растворяют в 400 *мл* теплой воды и выливают в 2 н. р-р HCl; по охлаждении отсасывают $(C_6H_5)_2P(=O)OH$, выход ~100%, т. пл. 192° (из сп.). Аналогично из соответствующих **II** получают другие **I** (указаны R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °С): $CH_3$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 80, 129—133; $C_2H_5$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 94, 78—80 (из сп.); $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_6H_5$, 86, —; $C_6H_5$, $C_6H_5$, $C_6H_5CH_2$, 100, —; хлорангидрид, выход 70%, т. кип. 172—175°/0,5 *мм*; $C_6H_5$, $C_{10}H_7$, $C_{10}H_7$, 100, 185—187 (из диоксана и сп.); $C_6H_{11}$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 90, 112—114 (из сп. и воды); *н*-$C_{12}H_{25}$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 98, 66—67; *n*-$CH_3C_6H_4$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 100, 124—129 (из сп. и воды); *н*-$C_{18}H_{37}$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 100, 67—68 (из сп.); $(CH_3)_2NC_6H_4$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, 58 (Na-соль), —; $C_2H_5$, *н*-$C_6H_{13}$, $C_6H_5$, 90 —; хлорангидрид, т. кип. 155—160°/14 *мм*. Описано приготовление **II**, использованных в синтезах. **I** применяют для получения фармацевтич. препаратов и средств борьбы с вредителями с.-х. культур, а также в аналитич. химии. Н. Майер

6Л188. **Оловоорганические производные три-[меркаптоалкил (арил)]-борных эфиров.** Ramsden Hugh E. Hydrocarbontin derivatives of trismercapto berote esters. [Metal & Thermit Corp.]. Пат. США 2904570, 15.09.59.—Описано получение соединений ф-л $RSn(SR'O)_3B$ (**Ia—г**, **а** $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_4$; **б** R = *н*-$C_8H_{17}$, R′ = *o*-$C_6H_4$; **в** $R = CH_2{=}CH$, $R' = C_2H_4$; **г**, $R = C_6H_5CH_2$, R′ = *n*-$C_6H_4$), $(R_2Sn)_3[(SR'O)_3B]_2$ (**IIa—д**, **а** $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_4$; **б** $R = CH_3$, R′ = *n*-$C_6H_4$; **в** $R = C_{12}H_{25}$, R′ = *o*-$C_6H_4$; **г** $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5CHCH_2$; **д** $R = C_4H_9$, $R' = C_2H_4$), $(RSn)_3(SR'O)_3B$ [**IIIa—г**, **а** R = *n*-$CH_3C_6H_5$, $R' = C_6H_{13}CHCH_2$; **б** R = *цикло*-$C_6H_{11}$, $R' = CH_3CHCH_2$; **в** R = *изо*-$C_7H_{15}$, R′ = *n*-$C_6H_4CH_2$; **г** R = *n*-$ClC_6H_4CH_2$, $R' = (CH_2)_4$]. При взаимодействии соответствующего меркаптоспирта с $H_3BO_3$ в подходящем р-рителе с азеотропной отгонкой воды получают три-(меркапто)-борный эфир, который при р-ции с RSnO-OH, $R_2SnO$ или $R_3SnOH$ дает соответственно **I**, **II** или **III**. Эту р-цию также проводят с азеотропной отгонкой

воды. 1 моль $H_3BO_3$, 3 моля $HSCH_2CH_2OH$ и 100 *мл* толуола кипятят в приборе с ловушкой для воды до полного удаления воды, затем толуол удаляют, под конец в вакууме при 160°/15 *мм* и получают $(HSC_2H_4)_3BO_3$ (**IV**). 0,75 моля $(C_4H_9)_2SnO$, 0,5 моля **IV** и 200 *мл* толуола кипятят до полного удаления воды, затем удаляют р-ритель в вакууме до постоянного веса и получают **IIд**, вязкая жидкость. Аналогично, из соответствующих стехиометрич. кол-в соответствующих реагентов получают **Iа, б, в, г, IIа б, в, г, IIIа, б, в и г. I, II** и **III** применяют в качестве стабилизаторов и антиоксидантов для смол и каучуков, ускорителей вулканизации и полимеризации, добавок к маслам. Приведен пример стабилизации поливинилхлорида.

Л. Макарова

**6Л189. 1-моногидразоны 2-аралканоил-1,3-индандионов.** Mosher William A., Braun Robert A. 2-aralkanoyl-1,3-indanedione, 1-monohydrazones. [Nease Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2883423, 21.04.59.—Вещества ф-лы (**I, а-б**), где R и R′ = H, низшие алкилы, низшие алкоксилы, или галоид, R″ = H или *n*-R‴$C_6H_4$ (R‴ — низшие алкил или алкоксил или галоид) (в частности, **Iа** R = R′ = R″ = H в R = R′ = H, R″ = $CH_3$ получают при р-циях в-в ф-лы (**Iа-б, а** R = R′ = R″ =

O; $C_6H_4R$-*n*; —COC—R″; X; $C_6H_4R'$-*n*

I X-$NNH_2$
II X=O

= H, R = R′ = H, R″ = $CH_3$ **IIб**) с $N_2H_4$ или с $N_2H_4 \cdot H_2O$. Р-ции протекают при кипячении компонентов в низших спиртах или в их водн. р-рах. В некоторых случаях р-ции проводят в *трет*-$C_4H_9OH$. Исходные **II** получают следующим образом: в-ва ф-лы $NaC(C_6H_4R\text{-}n)(C_6H_4R'\text{-}n)R''$ при р-циях с $CH_3COCl$ превращают в соединения ф-лы $CH_3COC(C_6H_4R\text{-}n)(C_6H_4R'\text{-}n)R''$ (**III**) [**III** могут быть также синтезированы при р-циях ароматич. углеводородов или их производных с кетонами ф-лы $CH_3COCBr(C_6H_4R\text{-}n)R''$] **III** далее конденсируют с диалкилфталатами и получают **II** (см. пат. США 2827489 РЖХим, 1959, № 20, 727470). **I** реагируют с карбонильными соединениями (КС) в спирте, диоксане, $CCl_4$, $HCON \cdot (CH_3)_2$, в эфире или (лучше) в $CHCl_3$ с образованием кристаллич. смешанных азинов (СА) (р-ции протекают 5—15 мин. и катализируются минер. или органич. к-тами). Для колич. выделения КС в виде СА достаточен 5—10%-ный избыток **I** (от стехиометрич. кол-ва). Для получения аналитич. образца СА можно брать ½—¼ моля **I** на 1 моль КС. СА из **I** и КС сильно флуоресцируют при УФ-освещении. Т-ры плавления СА весьма характерны, лежат в пределах 70—300° и отличаются от т-р плавления производных КС. Ряд КС, не образующих обычных кристаллич. производных, дает кристаллич. СА с **I. I** устойчивы по отношению к нагреванию и действию к-т. Так, **Iа** выдерживает нагревание при 100° в течение 4 дней и больше. 68 вес. ч. **IIа**, т. пл. 145—145,5°, в смеси 600 вес. ч. воды с 150 вес. ч. метанола обрабатывают 20 вес. ч. $N_2H_4$. Массу кипятят с перемешиванием 3 часа, оранжевый осадок отделяют, промывают водой и затем $CHCl_3$, сушат при 100° и получают 69 вес. ч. **Iа**, т. пл. 305° (из $HCON(CH_3)_2$-воды). Дан пример получения **Iа** в других условиях и с большими загрузками. Аналогично синтезируют другие **I** (**Iб** получают из **IIб**. т. пл. 142—143°). К 1 вес. ч. ацетона в 30 вес. ч. $CHCl_3$ прибавляют избыток **Iа** и 1 каплю конц. HCl. Смесь кипятят 5 мин., охлаждают, фильтруют, к фильтрату прибавляют 10 вес. ч. эфира (при 10 вес. ч. спирта). Выпавший осадок отделяют, промывают эфиром, сушат на воздухе и получают 0,99 вес. ч. изопропилиденгидразона 2-дифенилацетил-1,3-индандиона, т. пл. 226—227° (из $CH_3OH + CHCl_3$). 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) ацетона имеет т. пл. 126°. Аналогично из 0,005 моля КС и 0,0045 моля **Iа** готовят другие производные (указаны исходные КС, т. пл. производных с **Iа** в °С и т. пл. ДНФГ соответствующих КС в °С) бутанон-2, 197,5—198, 117; этилбутилкетон, 209—210, 107; 3-метилбутанон-2, 169—170, 117; 4-метилпентанон-2, 177,5—178,5, 95; пинаколин, 151—152, 125; метилциклопропилкетон, 177,5—178,5, 152; циклогексанон, 248,5—249, 162; гептанон-2, 147,5—148,5, 74; октанон-2, 128,5—130,5, 58; $CH_3CHO$, 180,5—181,5, 147; *н*-масляный альдегид, 167,5—168, 122; метилциклопентилкетон, 238—239, 126; 2-пентанон, 166—167, —; нонанон-2, 126,5—127,5, —; нонанон-5, 128,0—128,5, —; гексанон-2, 135—136, —; ундеканон-2, 104—105, —; $C_6H_5CHO$, 239—240, 237; *n*-$O_2NC_6H_4CHO$, 278—279, 320; ацетофенон, 239,5—240, 250; метил-*n*-толилкетон, 237,5—238,5, 260; фенилизопропилкетон, 204—205, 163; 1-фенилпропанон-2, 191,5—192,5, 156; 1,1-дифенилпропанон-2, 232—233,5, 142,5; 3-фенилбутанон-2, 180,5—181,5, 173; *n*-фенилацетофенон, 255,5—256, 242; *n*-фенилбензофенон, 210—211, —; флуоренон, 282—283, 282; *n*-нитроацетофенон, 297,5—298, —; *н*-бутирофенон, 229,5—230,5, 190; *n*-толуальдегид, 255—255,5, 234; 1-ацетилнафталин, 251,5—252,5, 259; 2-ацетилнафталин, 251,5—252, 262; $CH_3CH(C_6H_5)CHO$, 194,5—195,5, —; терефталальдегид, 342—342,5, —; 2-(*n*-ацетилфенил)-4-метилпентан, 200—200,5, —; акролеин, 85,5—86,5, 165; кротоновый альдегид, 184,5—185,5, 190; метилвинилкетон, 76,5—77,5, —; окись мезитила, 165—166, 203; $C_6H_5CH{=}CHCHO$, 225—226, 255 (разл.); цитраль, 165—166, 116; 4-фенил-3-бутен-2-он, 228—229, —; $CH_2Cl$-CHO, 169,5—170, 151—155; хлорацетон, 179,5—180, 124; α-хлорацетофенон, 214,5—215,5, 212; α-бром-*n*-нитроацетофенон, 224—225, —, *n*-$FC_6H_4COC_4H_9$-*трет*, 236,5—237,5, —; $CH_3COCH_2C(OH)(CH_3)_2$, 210—211, 203; 4-(*o*-оксифенил)-бутен-3-он-2, 252—253, —; салициловый альдегид, 245—246, 252 (разл.); 2-окси-1-нафтальдегид, 274—275, —; оксиацетофенон, 270—271, —; фурфурол, 209,5—210,5, 229; метил-2-тиенилкетон, 268,5—269, 243; 4-(2-фурил)-бутен-3-он-2, 233—233,5, —; 2-бензоилпиридин, 231,5—232, —; феноксиацетон, 193,5—194,5, —; $CH_3CO$-COOH, 251—252, 218; $CH_3COCHO$, 220—221, —; ацетоуксусный эфир, 179—180, —; *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$, 271—271,5, —; диацетил, 260,5—261, —; *n*-диметиламинобензальацетон, 234—235, —; $(C_6H_5)_3SiCOC_6H_5$, 209—210, —. Даны цвета производных **Iа** с перечисленными КС. Даны примеры синтеза изопропилиденовых производных других **I. I** применяют в качестве реактивов на карбонильную группу.

М. Капаун

**6Л190. Получение 9,9′-дифлуорилидена.** Lampert Bernard B., Meili Jay E. Production of 9,9′-befluorylidene. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2905728, 22.09.59.—Флуорен (**I**) при нагревании с S (мол. соотношение 2 : 1—3 : 1, 240—290°) превращается в 9,9′-бифлуоренил (**II**). 2 молекулы **II** при нагревании до > 245° (310—365 или лучше ~352°) диспропорционируется с образованием 9,9′-бифлуорилидена (**III**) и 2 молекул **I**. Процесс сопровождается некоторым осмолением, для уменьшения которого рекомендуют вести р-ции или в атмосфере инертного газа ($N_2$) или (лучше) в присутствии 0,5—5 вес.% (от **II**) инертного древесного угля. Способ может быть непрерывным. 1000 *г* технич. **I** (т. пл. 110—111°) из каменноутольной смолы и 67,4 *г* S нагревают 70 мин. при 250° (выделение $H_2S$). К массе прибавляют 15 *г* угля и в течение 165 мин. с помощью короткой колонны с насадкой отгоняют из нее фракцию с т. кип. 250—325°/80 *мм* (получают 498 *г* **I**, т. пл. 100—108°). Далее т-ру остатка доводят до 330° и в течение 80 мин. давление в системе снижают до 7,5 *мм* рт. ст. Собирают 130 *г* дистиллята, состоящего (вес.%) из 96 **I**, 3 **II** и 0,8 **III**. Перегонку продолжают в течение 55 мин. при 350°/0,4 *мм* и получают 214 *г* смеси, содержащей (вес.%) 68 **III**, 4 **I** и 21 **II**. Выход **III** 50%, конверсия 21%. Остаток в кубе вести 143 *г*. Дан пример синтеза **III** с исполь-

ованием перекристаллизованного из $CH_3COOH$ I (выход III 71%). Из 1000 *г* технич. I с 6,06 *г* S (12 мин., 270—280°) с последующей обработкой смеси кипящим изо-$C_3H_7OH$ получают **III**, выход 83%, т. пл. 230—240°. Даны примеры диспропорционирования чистого **II.**

М. Каплун

**6Л191. Октагидро- 7- изопропил-1,4b - диметилфенантренкарбоновая-1 кислота, содержащая три двойных связи.** S a n d e r s o n T h o m a s F., S u b l u s k e y L e e A. Triethylenically unsaturated octahydro-7-isopropyl-1,4b-dimethyl-1-phenanthrenecarboxylic acid.* [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2854478, 30.09.58.—Указанную к-ту (I), а также соответствующие декагидрокислоты (ДК) получают из смоляных к-т, полученных по пат. США 2360204. Смоляные к-ты или их эфиры галоидируют N-галоидимидом органич. к-ты и полученные галоидированные производные дегидрогалоидируют действием органич. [коллидин (II), пиридин, диметиланилин и т. п.] или неорганич. основания или на $Al_2O_3$, получая I. Смоляную к-ту, полученную по указанному пат., и имеющую т. пл. 147—148° этерифицируют растворением 6,1 ч. этой к-ты в 250 ч. безводн. ацетона и добавлением 7,1 ч. $K_2CO_3$ и 14 ч. $CH_3J$. После 16 час. кипячения смесь охлаждают, фильтруют, фильтрат концентрируют, разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Из эфирного слоя удаляют эфир и получают метиловый эфир указанной смоляной к-ты. Смесь последнего с 4 ч. N-бромсукцинимида, 0,25 ч. перекиси *з*-кумилкумола в 1600 ч. $CCl_4$ в токе $N_2$ при —2° облучают 6,05 ч. смеси эфиров I и ДК, УФ-максимумы при 16 час. с 92 ч. II; после охлаждения разбавляют 500 ч. эфира и снова фильтруют, выделяя 90% гидробромида II. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в эфире, р-р промывают, высушивают и получают 6,05 ч. смеси эфиров I и ДК, УФ-саксимумы при λ 239—240, 269 и 320 *мμ*. Смесь эфиров **I** и ДК омыляют кипячением (2 часа) в 100 ч. диэтиленгликоля с 2 ч. КОН в 20 ч. воды. Разбавленную 300 ч. воды реакционную смесь извлекают эфиром и подкислением водн. фазы выделяют I и ДК, которые можно разделить дробной кристаллизацией их бутаноламинных солей. Na-соли I и ДК применяют для проклейки бумаги.

З. Нудельман

**6Л192. Способ выделения 1-антрахинонсульфокислоты.** Е р ш о в П. Н., Ш а р а н о в а И. Е. Авт. св. СССР 122747, 10.10.59.—1-антрахинонсульфокислоту (I), полученную сульфированием антрахинона (II) олеумом в присутствии Hg или ее соединений, очищают от Hg действием хлорсульфоновой к-ты (III). Смесь (в *г*) 52.5 сублимированного **II**, 65,2%-ного олеума и 0.29 HgO постепенно нагревают до 130—135° и выдерживают при этой т-ре 30—35 мин. Добавляют 1 *мл* III и выдерживают еще 10 мин. при 130°. Затем выливают смесь в воду, II отсасывают и промывают. Из фильтрата высаливают Na- или К-соль **I.** Содержание Hg в соли I и в регенерированном II ⩽ 0,02 вес.%. См. РЖХим, 1960, № 9, 35813.

Н. Майер

**6Л193. Способ производства парадиоксанона-2.** G u e s t H o w a r d R., K i f f B e n W. Process for the production of 2-paradioxanone. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2900395, 18.08.59.—Парадиоксанон-2 (I) получают при циклодегидрировании диэтиленгликоля (II) в присутствии окисного Cu-Cr-катализатора (КТ) (с $Cu_2O$). Удовлетворительные результаты получают только с применением КТ, в котором соотношение Cr : Cu лежит в пределах 5 : 95—85 : 15 (лучше 15 : 85—40 : 60, оптимальное соотношение 20 : 80). КТ может применяться с инертными носителями ($Al_2O_3$, $SiO_2$, асбест, кизельгур, пемза). Р-ции протекают при 200° (лучше 275—300°). Предварительная обработка КТ $H_2$ при 275—300° повышает его эффективность. Способ может быть непрерывным. 4731 *г* II пропускают со скоростью 160 *г/час* через реакционную зону, содержащую 275 *г* КТ (восстановленная CuO и $Cr_2O_3$ на $Al_2O_3$). Активная часть КТ содержит 80,0 ч. $Cu_2O$ на 20,0 ч. $Cr_2O_3$ (соотношение Cu : Cr, 80,7 : 19,3). Т-ру в реакторе поддерживают ~283—287°. Выходящие пары конденсируют, продукт перегоняют и получают 3814 *г* I и 513 *г* II. Выход I 83,6%, эффективность процесса 94,6%. Даны примеры синтеза I в различных условиях и с использованием КТ различного состава (приведены выходы I). Дан график зависимости выхода I и эффективности процесса от соотношения Cu и Cr в КТ.

Н. Маторина

**6Л194. Циклические фторсодержащие дизамещенные эфиры.** S i m m o n s H o w a r d E., J r. Cyclic esters disubstituted with certain fluoro-substituted radicals. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2911414, 3.11.59.—Соединения ф-лы R′R″C—OCO—R—X (I) (C и X связаны в цикл), где R — двухвалентный углеводородный радикал, содержащий до 8 атомов C, причем между X и CO содержится 1 атом C, R′ и R″ — пергалоид- или ω-*н*-пергалоидуглеводородные радикалы, содержащие каждый ⩽ 6 и вместе ⩽ 8 атомов C, причем R′ и R″ вместе могут образовывать цикл, X = O, S или NH; получают по схеме R′R″CO + HXRCOOY → I (Y = H или алкил) в присутствии основного катализатора. **I,** в отличие от других циклич. лактонов, являются гидролитически стабильными в-вами. К 39,8 ч. $CF_2ClCOCF_2Cl$ (II) в 60 ч. абс. эфира при перемешивании и охлаждении добавляют 26,4 ч. этилового эфира α-оксиизомасляной к-ты. Затем прибавляют 2 ч. безводн. $CH_3COONa$ и перемешивают 48 час. при ~20°, защищая от попадания влаги. Смесь фильтруют, фильтрат упаривают, освобождают от следов неорганич. солей быстрой перегонкой и дистиллят фракционируют в вакууме, получая 24,1 ч. этилгемикеталя **II**, выход 98%, т. кип. 108°, $n^{25}D$ 1,3837, и 18,2 ч. I, где $R = (CH_3)_2C$, $R' = R'' = CF_2Cl$, X = O, выход 64%, т. кип. 169°, $n^{25}D$ 1,3935. К р-ру 30,4 ч. $HOCH_2COOH$ в 50 ч. $HCON(CH_3)_2$ добавляют при охлаждении на ледяной бане и перемешивают 89 ч. II и затем 1 ч. $CH_3COONa$. Смесь выдерживают при ~20° три дня, выливают в 1000 ч. воды и извлекают 3 порциями по 135 ч. $CH_2Cl_2$. Вытяжки промывают водой, 2 н. р-ром NaOH, высушивают $MgSO_4$ и перегонкой на колонке выделяют **I**, $R = CH_2$, $R' = R'' = CF_2Cl$, X = O, выход 52,7 ч., т. кип. 159—161°, $n^{25}D$ 1,3870. Аналогично из равномолекулярных кол-в II и $HSCH_2COOH$ получают **I**, $R = CH_2$, $R' = R'' = CF_2Cl$, X = S, выход 98%, т. кип. 118—119°/47 *мм*, $n^{25}D$ 1,4394, аналитич. образец, т. кип. 120°/50 *мм*, $n^{25}D$ 1,4388, $d_4^{25}$ 1,7064. Из DL-аланина и II получают **I**, $R = CH_3CH$, $R' = R'' = CF_2Cl$, X = NH, выход 83%, т. кип. 104°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4099. I применяют в качестве промежуточных продуктов, а также как системный инсектицид против бобового вредителя *Uromyces phaseoli.*

Л. Макарова

**6Л195. Способ получения β-ацетилбутиролактона.** Н и с и д з а в а Й о с и х и к о, К и т а м у р а С э й т и [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2965; 2966, 24.04.59.—Пат. 2965. β-Ацетилбутиролактон (I) получают конденсацией ди-(щел. металлич.) солей ацетилянтарной к-ты (II к-та) с формалином и отщеплением 1 молекулы воды в кислой среде. К 108 *г* диэтилового эфира II (т. кип. 140—142°/14 *мм*, $n^{16}D$ 1,4380) прибавляют 480 *мл* 10%-ного NaOH, охлажд. до 0°, оставляют на 24 часа при 20° до исчезновения масляного слоя, при 0° нейтрализуют 30%-ной $H_2SO_4$ до pH 8—8,2, прибавляют 20 *г* $NaHCO_3$ и 54 *мл* 37%-ного формалина, оставляют стоять 16 час. при 20°, подкисляют 30%-ной $H_2SO_4$, извлекают эфиром, экстракт сушат $Na_2SO_4$, отгоняют р-ритель и перегонкой в вакууме выделяют 45,8 ч. **I**, т. кип. 140—143°/16 *мм*, $n^{31}D$ 1,4600 [2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 191—192° (разл., из $CH_3COOH$)].

Пат. 2966. I получают конденсацией ди-(сложного эфира) II с формалином в присутствии минер. или органич. основания в качестве катализатора, последую-

щим гидролизом, декарбоксилированием и циклизацией с удалением 1 молекулы воды. 54 *г* диэтилового эфира II растворяют в 27 *мл* 37%-ного формалина и 500 *мл* спирта, прибавляют немного пиперидина, $NH(CH_3)_2$ или 5 *г* $NaHCO_3$, перемешивают 16 час., отгоняют в вакууме спирт, получают ~50 *г* масла, которое подкисляют 30%-ной $H_2SO_4$, нагревают несколько часов, извлекают эфиром и из эфирного экстракта аналогично выделяют 17,1 *г* I, $n^{50}D$ 1,4615. I пригоден в качестве промежуточного продукта красителей или синтетич. противоростовых препаратов. С. Петрова

**6Л196. Диоксибифурандионы и их синтез.** Holmquist Howard E. Dihydroxybifurandiones and preparation thereof. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2866793, 30.12.58.—Способные к поликонденсации диоксибифурандионы общей ф-лы (I), где R = H, алкоксиарил, галоидарил и т. п. (R = H, **Ia**), получают окислением ненасыщенного дилактона ф-лы (II) концентрированной $HNO_3$ в сернокислотном р-ре.

O=—O OH OH O—=O; R—R R—R I; O=—O O—=O II

I легко каталитически гидрируются с образованием 4,5-дикетогександикарбоновой к-ты (III), а III в свою очередь гидрируются в тетрагидробифурандион (IV). При т-ре < 15° и перемешивании к 32,8 *г* II в 150 *мл* охлажден. $H_2SO_4$ прибавляют в течение 1 часа смесь 15 *мл* конц. $HNO_3$ (*d* 1,52—1,54) и 35 *мл* конц. $H_2SO_4$, перемешивают 3 часа при ~20°, выливают в 3 *л* раздроблен. льда и получают 25,1 *г* **Ia**, выход 63%, т. пл. 187—190° (разл., из этилацетата). 0,8 *г* диацетата получают из 2 *г* **Ia** и 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$, т. пл. 185° (из этилацетата). 9,9 *г* **Ia** и 5,6 *г* *o*-фенилендиамина в 50 *мл* метанола образуют 7,5 *г* бензпиразин-2,3-бисакриловой к-ты. 26 *г* $C_2H_2$, 200 *мл* $(CH_3)_2CO$ и 1,5 *г* дикобальтдикарбонила нагревают 14—17 час. в автоклаве при давл. CO 1000 *ат*, получают 20 *г* II, т. пл. 229° (из $CH_3COOH$). Смесь 25 *г* **Ia**, 350 *мл* диоксана и 0,13 *г* $PdO_2$ выдерживают при ~20° и 3 *ат* $H_2$ в течение 7 час. и получают 21,1 *г* **III**, выход 83%, т. пл. 182—183° (из сп.). 0,63 *г* **III** и 0,7 *г* *o*-фенилендиамина в 30 *мл* спирта нагревают 45 мин. и получают 0,17 *г* бензпиразин-2,3-биспропионовой к-ты, т. пл. 204—212° (разл.). Из 8,4 *г* **III**, 5—10 *г* скелетного Ni и 200 *мл* диоксана при 100° и 196 *ат* $H_2$ в течение 2,5 час. получают 3,8 *г* **IV**, т. пл. 105° (из этилацетата). Предложен механизм окисления **II** в **I**, приведены данные ИК- и УФ-спектров для диацетата **I** и для **III**.

С. Давыдова

**6Л197. Получение полициклических дигидропиранов.** Emerson William S., Longley Raymond I., Jr. Polycyclic dihydropyrans and preparation thereof. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2836603, 27.05.58.—Полициклические дигидропираны ф-лы (I) получают

$R''O$—[ring]—$C_6H_{5-n}R'_n$, $(C_xH_{2x-m})R_m$ I    $R'_nC_6H_{5-n}CH{=}C$—$(C_xH_{2x-m})R_m$, OC II

диеновой конденсацией бензальциклокетона ф-лы (II) и алкилвинилового эфира ф-лы $CH_2{=}CHOR''$. В ф-лах $R'' = C_1$—$C_4$-алкил; $R'$ — насыщ. органич. $C_1$—$C_8$ радикал, ⩽ 2 атомами O; $n = 0$—2; R — алкил, алкокси, арил и оксорадикалы, где сумма атомов C и O радикала R вместе с $x$ не превышает 10; $m = 0$—4; $x = 3$—5. В р-ции применяют избыток алкилвинилового эфира до 4-кратного, т-ра 150—220°, время р-ции 2—24 часа. 0,55 моля 2-бензальциклогексанона, 0,69 моля этилвинилового эфира и 0,1 *г* гидрохинона медленно при перемешивании нагревают до 100°, прекращают перемешивание и медленно продолжают нагревать до 210°, выдерживают при 210° 28 часов. Перегонкой выделяют 2-этокси-3,4,5,6,7,8-гексагидро-4-фенил-2H-бензопиран, выход 52%, т. кип. 160—162°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5346. Аналогично получены (даны выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$): 2-этокси-3,4-дигидро-4-фенил-5,6-триметилен-2H-пиран, 162—168°/2, 1,5798; 2-этокси-3,4,5,6,7,8-гексагидро-4-(3,4-метилендиоксифенил)-2H-бензопиран, 174—184°/3, 1,5538; 2-этокси-3,4,5,6,7,8-гексагидро-4-(3,4-диметоксифенил)-2H-бензопиран, 40, 211—216/1, 1,5499; 1-(3,4-метилендиоксифенил)-3-этокси-1,2,3,4-тетрагидро-4-окса-9-флуоренон, 49, т. пл. 130—132°; 1-(3,4-диметоксифенил)-3-этокси-1,2,3,4-тетрагидро-4-окса-9-флуоренон, 43, т. пл. 122—124°. I применимы как промежуточные продукты в органич. систезе, а также как инсектициды. Р. Слуцкин

**6Л198. Способ получения 3,6-диокси-9,9-диметилксантена.** Hanousek Vítězslav. Způsob přípravy 3,6-dihydroxy-9,9-dimethylxanthenu. Чехосл. пат. 88272, 15.01.59.—3,6-диокси-9,9-диметилксантен (I) получают конденсацией резорцина с ацетоном при 140—160° в присутствии $ZnCl_2$ или какого-либо другого катализатора конденсации. I выделяют из смеси добавкой спирта. 550 *г* резорцина, 550 *г* безводн. $ZnCl_2$ и 145 *г* ацетона нагревают при перемешивании с обратным холодильником. При 140° начинается экзотермич. р-ция, т-ра поднимается до 164°. Загустевшую реакционную массу, не перемешивая, нагревают еще 6 час. при 140°, добавляют 100 *мл* спирта, перемешивают, охлаждают и отсасывают. Получают 485 *г* желтоватого кристаллич. **I**, т. пл. 266° (из разб. сп.). А. Мышкин

**6Л199. Мостиковые азотистые соединения.** Rudner Bernard. Bridgehead nitrogen compounds. [W. R. Grace & Co.]. Пат. США 2891060, 16.06.59.—Вещества ф-лы (I), где R, R′ и R″ — углеводородные остатки, содержащие (или не содержащие) двойные связи ароматич. характера и образующие бициклич. систему, получают при р-циях соответствующих бициклич. соединений с гетероатомом N с $NH_2Cl$. Р-ции протекают в водн. или безводн. р-рителях (галоидпроизводные алифатич. углеводородов, диметилформамид, ароматич. углеводороды, $C_6H_5NO_2$) и в присутствии $NH_3$.

$\left[R, R', R'' \;N{-}NH_2\right]^+ Cl^-$ I

Применяемый $NH_2Cl$ разбавляют $N_2$. В 150 *мл* 10%-ного водн. р-ра гексаметилентетрамина вводят смесь газообразных $NH_2Cl$, $NH_3$ и $N_2$. Р-ция проходит быстро и с разогреванием (поглощается теоретич. кол-во $NH_2Cl$). Прозрачный р-р упаривают и в остатке получают 20,8 *г* гигроскопичной смеси N-аминогексаметилентетраммонийхлорида (II) и $NH_4Cl$, выход 78%-ного II 79%, т. разл. 190—196°. Смесь частично извлекают 2-пропанолом и получают более чистый **II**, т. пл. 167—168°. После кристаллизации последнего в-ва из смеси 2-пропанола с $CHCl_3$ выделяют чистый **II**, т. разл. 207—208°. При р-ции II с гексафторфосфатом K (в насыщ. водн. р-ре) выпадает осадок гексафторфосфата N-аминогексаметилентетраммония, т. пл. 203° (разл.). Из продуктов гидролиза II выделяют $CH_2O$, $NH_3$ и $N_2H_4$. Аналогично синтезируют другие I (указаны исходные третичные амины, выход I в % и т. пл. I в °C): бруцин, 85, 261—263 (из абс. сп.), т. возг. > 180°, гесафторфосфат соответствующего аммониевого соединения, т. разл. 204°, т. возг. > 178°; хинин, —, 166—168 (разл. из воды); гексафторфосфат, т. разл. > 200°; 8-(или 9-)-оксипиридо-[2 : 1-b]-бензимидазол (III), —, —, т. разл. ~163°. Даны примеры с использованием в качестве р-рителей диметилформамида и $CHCl_3$. Перечислены способные к образованию I др. третичные гетероциклич. амины (в их числе и алкалоиды). I [особенно I из физиологич. активных соединений (стрихнин, резерпин и др.)] обладают потенциальным фармакологич. действием. II можно применять для дезинфекции

мочевых путей. I из III образует красители при азосочетаниях с диазониевыми солями. Н. Маторина

**6Л200. Ингибиторы полимеризации гетероциклических азотсодержащих соединений.** Reynolds William B., Reusser Robert E. Heterocyclic nitrogen compound polymer inhibitors. [Phillips Petroleum Petroleum Co.]. Пат. США 2861998, 25.11.58.—Чтобы избежать полимеризации гетероциклич. соединений (I), где

один радикал R — винил или изопропенил, а остальные H или алкил с числом атомов C ⩽ 12 (напр., 2-метил-5-винилпиридин) при перегонке в качестве ингибиторов применяют в кол-ве 0,01—5% алкилированные нитроаминофенолы. А. Петрашко

**6Л201. Способ получения 2-метил-5-этилпиридина.** Кобаяси Эйдзи, Саката Рикита, Нисино Хироми, Накадзима Киёто [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3322, 4.05.59.—2-метил-5-этилпиридин (I) получают р-цией алкилвинилового эфира с $NH_3$ в присутствии катализатора и спирта. 174 г. метилвинилового эфира (II), 136 ч. $NH_3$, 2 ч. $NH_4Cl$ и 60 ч. $CH_3OH$ нагревают в автоклаве из нержавеющей стали 1 час при 230°/290 *ати* с понижением давления к концу р-ции до 200 *ати*, из реакционной массы отгоняют фракцию, содержащую 120 ч. $NH_3$, 36 ч. $CH_3OH$ и 2 ч. II, затем 119 ч. $CH_3OH$, дальнейшей перегонкой в вакууме выделяют 27 ч. пиридиновой фракции и при 110°/100 *мм* 66,5 ч. 99,8%-ного I, выход 73%. Приведены 5 аналогичных примеров получения I из II или этилвинилового эфира. С. Петрова

**6Л202. Способ получения β-оксиэтилпиридинов и винилпиридинов из 4-пиколина или лутидинов и коллидинов, имеющих метильные группы в положении 2 и 4.** Michalski Jan, Studniarski Kazimierz. Sposób otrzymywania β-hydroksyetylopirydyn oraz winylopirydyn z 4-pikoliny oraz lutydyn i kolidyn, posiadającyh grupy metylowe w położeniu 2 i 4. Польск. пат. 40562, 20.12.57.—(β-Оксиэтил)-пиридины (I) получают конденсацией пиколина (II) или лутидинов (III) и коллидинов (IV), имеющих $CH_3$-группы в положении 2 и 4, с параформом (V) в присутствии < 1% воды при > 140° в течение 1—40 час. I дегидратируют до винилпиридинов (VI) действием KOH. Смесь 160,5 *г* 2,6-III, 45 *г* V, 1 *мл* воды и 1 *г* гидрохинона (VII) в течение 15 час. нагревают при 150° в запаянной стеклянной трубке, отгоняют непрореагировавшие 2,6-III и $CH_2O$, остаток перегоняют в вакууме, получая 133,6 *г* (66%) 2-метил-6-I (Ia), т. кип. 88°/0,8 *мм*, т. пл. 55°, т-ра плавления пикрата 102,5°. К 103,3 *г* Ia добавляют 8,7 *г* гранулированного KOH, нагревают до 130° при 18 *мм* рт. ст., отгоняя продукт р-ции с водой. Отгон сушат над NaOH и перегоняют на колонке, получая 70,6 *г* (80%) 2-метил-6-VI, т. кип. 148°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,5349, т-ра плавления пикрата 168,5°. Увеличивая кол-во V до 90 *г* и время р-ции до 30 час., получают после дегидратации 55,2 *г* (28%) 2,6-дивинилпиридина, т. кип. 88—89°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,571, т-ра плавления пикрата 140,5°. Нагревая смесь 160,5 *г* 2,4-III, 45 *г* V, 1 *мл* воды и 1 *г* VII при 160° в течение 1 часа, получают 85,5 *г* (42%) 2-метил-4-I, т. кип. 87—89°/0,5 *мм*, т. пл. 39—40°, т-ра плавления пикрата 119—120°, продуктом дегидратации которого является 2-метил-4-VI, выход 78%, т. кип. 76—77/15 *мм*, пикрат, т. пл. 154—155°. Аналогично из II получают 4-I, выход 45%, т. кип. 160—162°/15 *мм*, пикрат т. пл. 122—123°. А. Мышкин

**6Л203. Способ разделения 2,2′-дипиридила и 4,4′-дипиридила.** Михайлов Г. И., Мизрах Л. И. Авт. св. СССР 123946, 20.11.59.—Для разделения 2,2′- и 4,4′-изомеров дипиридила (I), полученных действием металлич. Na на пиридин 2,2′-I переводят в комплексное соединение с $FeSO_4$. Р-р смеси I с т. кип. 270—305° в $C_6H_6$ обрабатывают 2—30%-ным водн. р-ром $FeSO_4$ с pH 3—4. Водн. слой отделяют, дважды экстрагируют $C_6H_6$ и обрабатывают 36—40%-ным водн. р-ром NaOH при 85—95°. Выделившийся 2,2′-I экстрагируют $C_6H_6$ или $CHCl_3$, т. пл. 70—71°. 4,4′-I выделяют из $C_6H_6$-слоя путем отгонки $C_6H_6$, т. пл. 73° (из воды или 1%-ного водн. NaOH). Общий выход I 40%. Н. Майер

**6Л204. Соли гетероциклических полиаминов и эфиров дитиофосфорной кислоты.** Millikan Allen F., Crosby Gifford W. Heterocyclic polyamine salts of phosphorodithioic acid esters and compositions containing the same. [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2894951, 14.07.59.—Разложение аммониевой соли ди-(2-этилгексил)-дитиофосфорной к-ты (I) (выделение $H_2S$) уменьшают прибавлением соли гексаметилентетрамина (II) и I (III). 195 *г* 2-этилгексилового спирта, 195 *г* $C_6H_5$-$CH_3$ и 195 *г* нейтр. масла (вязкостью 17,1 *сст* при 38°) смешивают с 83,5 $P_2S_5$, нагревают 4 часа на водяной бане, фильтруют, фильтрат обрабатывают 133 *г* II, оставляют на 16 час., после чего смесь разбавляют гексаном, избыток II отфильтровывают и при —34° выделяют кристаллич. продукт. Выход III 90%, т. пл. 69—70° (из $C_6H_{14}$). Стабилизированные I применяют в качестве добавок к смазочным маслам. И. Берлин

**6Л205. Способ получения производных 1,2-дифенил-3,5-дикетопиразолидина, замещенных в положении 4.** Wiedemann Otto. Způsob výroby odvozenin 1,2-difenyl 3,5-dioxo-pyrazolidinu, substituováných v poloze 4. Чехосл. пат. 92016, 15.10.59.—Производные (ПР) 1,2-дифенил-3,5-дикетопиразолидина замещенные в положении 4 первичным или вторичным алкилом или алкенилом, и их соли с неорганич. и органич. основаниями, получают действием $RCH(COX)_2$, где X — галоид или алкоксил, а R — заместитель в ПР, на $C_6H_5(MgY)$ (N—N) $(MgY)C_6H_5$, где Y — галоид, в среде нейтральных р-рителей (преимущественно эфиров). К р-ру $C_2H_5MgBr$ (из 30,5 ч. $C_2H_5Br$ в 80 об. ч. эфира) приливают ледяную воду и при встряхивании добавляют по каплям 25,5 ч. азобензола в 200 об. ч. абс. эфира и после 30 мин. кипения охлаждают до —10°, после чего выпадает светлокоричневый осадок. К смеси при 0—5° и встряхивании медленно прикапывают 27,6 ч. $C_4H_9CH(COCl)_2$ в 200 об. ч. абс. эфира, кипятят 2 часа и оставляют на день — выделяется упругая коричневая смола. Смесь подкисляют 10%-ной HCl с добавкой льда и экстрагируют эфиром ПР ($R = C_4H_9$), т. пл. 106° (из сп.). Опыт повторяют в р-ре $(C_3H_7)_2O$, получают продукт с выходом 90%. А. Мышкин

**6Л206. Стабилизация органических материалов (производные имидазолина и тетрагидропиримидина).** Stromberg Verner L. Stabilization of organic materials. [Petrolite Corp.]. Пат. США 2854322, 30.09.58.—Взаимодействием 3-аминоалкилимидазолинов (I) с альдегидами или кетонами получают основания Шиффа, которые могут быть затем восстановлены до соответствующих 3-алкиламиноалкилимидазолинов. I получают из карбоновых к-т и диэтилентриамина, триэтилентетрамина и тетраэтиленпентамина. Аналогичные р-ции могут быть проведены с тетрагидропиримидинами (II), полученными из карбоновых к-т и имино-*бис*-(3-пропиламина). Дикарбоновые к-ты могут быть применены для получения дизамещ. производных. Кипячением карбонильных соединений с I или соответствующими производными II получают основание Шиффа, которое затем восстанавливают $H_2$ под давлением над Ni/C катализатором до более стабильных насыщ. соединений. Приводится много подходящих исходных в-в, но продукты не описаны. Продукты применяются в качестве антиоксидантов (деактиваторов Cu). И. Берлин

**6Л207. Способ получения 5-(β-метилтиоэтил)-гидантоина.** Brzozowski Zdzisław. Sposób otrzymywania 5-(β-metylotioetylo)-hydantoiny. [Starogardz-

kie Zakłady Farmaceutyczne]. Польск. пат. 42082, 29.08.59.—5-(β-метилтиоэтил)-гидантоин (I) получают р-цией β-метилтиопропаналя (II) с диссоциирующимся неорганич. цианидом и смесью $(NH_4)_2CO_3$ и $NH_5CO_3$ в спирт. среде и в присутствии пиридина (III). К 200 *кг* дистил. воды при интенсивном перемешивании добавляют 103 *кг* $NH_5CO_3$ и 86 *кг* 25%-ного $NH_4OH$, после растворения добавляют 23,5 *кг* KCN, 3—15 *л* III и 300 *л* 98—100%-ного $CH_3OH$, через 15 мин. добавляют 24 *кг* II, нагревают до 50° и интенсивно перемешивают в течение 4 час. Охлажд. до 20° смесь фильтруют с отсасыванием, осадок промывают небольшим кол-вом $CH_3OH$, фильтрат упаривают при давл. 50 *мм* рт. ст. до 130—160 *л*, подкисляют при 45—50° 75 *л* конц. HCl и сразу же охлаждают до —5°, выдерживают при этой т-ре 14 час., фильтруют, осадок сушат, поднимая т-ру от ~20 до 60°, и получают 35,5—38,5 *кг* (90—97%) I, т. пл. 97—100° и 100—103° (из сп.). А. Мышкин

**6Л208. Способ окисления *о*-аминоазосоединений в производные конденсированного триазола.** Pirkl Jaromír, Dobáš Jaroslav. Způsob oxydace *o*-aminoazolátek na deriváty vicinálního triazolu. 89431, 15.04.59.—Производные триазола, конденсированного с другими ядрами, получают окислением диазо- или азокрасителей, содержащих группы $SO_3H$, полученных присоединением диазосоединений (ДАС) к 1- или 2-нафтиламину в *о*-положение к группе $NH_2$, или $SO_3H$-содержащих азокрасителей, образованных сочетанием ДАС производных 4-аминостильбена с *м*-фенилендиамином, 2,4-толуолдиамином, 2,4-диаминоанизолом, 1-хлор-2,4-диаминобензолом и *м*-фенилендиаминосульфокислотой. Окисление проводят с помощью воздуха в водн. среде при 80—100° в присутствии минер. или органич. добавок [NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, пиридин] и с использованием в качестве катализаторов металлов, металлич. солей, окисей или гидроокисей (преимущественно Cu). 4,6 *г* красителя, полученного сочетанием ДАС сульфаниловой к-ты с 2,5-нафтиламиносульфокислотой (2,5-I), растворяют в 300 *мл* воды, добавляют р-р 0,1 *г* $CuSO_4$ в 10 *мл* воды, 12 *мл* 45%-ного NaOH и с помощью стеклянного фильтра вводят воздух со скоростью 300—400 *мл/мин*. Смесь нагревают до 90° — в течение 45 мин. смесь обесцвечивается, прекращают подачу воздуха, добавляют при перемешивании 60 *г* NaCl, отсасывают выпавший осадок, охлаждают до ~20° и сушат в вакууме при 90°, получая 5,2 *г* 2-фенилнафто-[1,2]-триазол-6,4′-дисульфоната Na. Подобным образом из 138 *г* продукта сочетания ДАС 4-хлор-4′-аминоазостильбен-2,2′-дисульфокислоты (II) с 2,6-I в присутствии NaOH и $CuSO_4$ получают 150 *г* 2-(4″-хлорстирил)-нафто-[1,2] -триазол-7,2′,2″ -трисульфоната Na. Аналогично окисляют азокрасители, полученные из II и 1,4-, 2,5-, 2,7-I или 2-нафтиламина. Полученные соединения могут использоваться как просветляющие средства. Окислением 70 *г* красителя, полученного сочетанием ДАС 4-нитро-4-аминостильбен-2,2′-дисульфокислоты с 1,4-I в присутствии $CuCl_2$ и NaOH, получают 72 *г* 2-(4″-аминостирил)-нафто-[1,2]-триазол-4,2′,2″-трисульфоната Na, являющегося полупродуктом синтеза «светлой зелени». Сходным образом получают 2-(4″-ацетаминоксенил)-нафто-[1,2] -триазол- 4,7-дисульфонат Na, 4,4′-*бис*-(2-нафто-[1,2]-триазолил) -стильбентетрасульфонат Na, 2-(4″-хлорстирил)-5-аминобензтриазол-2′,2″-тетрасульфонат Na и ряд других соединений. А. Мышкин

---

**См. также:** Производство и выделение: $C_2H_2$ 6М237, 6М238, 6М330; $C_2H_4$ 6М238. Использование этилена коксового газа 6М87. Получение синтез-газа 6М200. Синтез Фишера — Тропша 6М244—6М246. Окисление $CH_4$ 6Б465, 6Б466. Гидратация $C_2H_2$ в $CH_3CHO$ 6Б474. Окисление циклогексанолов в циклогексаноны 6Ж82. Получение капролактама 6Ж83. Произ-во β-бромпропионовой к-ты 6Ж51. Восстановление нитроолефинов 6Ж49. Произ-во $CS_2$ 6М203. Выделение $C_6H_6$ 6М89, 6М214. Получение циклопентадиенов 6М273. Очистка дурола 6М156. Алкилирование изопропилбензола 6Ж93. Дегидрирование этилбензола 6Б463. Выделение фенолов 6М85, 6М149. Очистка нафталина 6М150. Выделение индола 6М155. Получение 2,5-фурандикарбоновой к-ты 6Ж166. Полярографическое определение нафталина 6М140. Определение алкиларилсульфокислот в сточных водах 6И262. Техника безопасности на химических заводах 6И335. Токсичность $CS_2$ 6И336. Токсичность соединений F 6И338.

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ *

Редактор *М. С. Козлова*

**6Л209. Промышленность синтетических красителей.—.** «Бэссацу кагаку когё», 1960, 4, № 1, 168—221 (японск.).—Рассмотрены прямые, кислотные, кислотные протравные, металлсодержащие, сернистые, кубовые дисперсные и нафтоловые красители. М. Козлова

**6Л210. Современные красители.** Paine Clifford. Modern Dyes. «Research», 1960, 13, № 4, 122—127; «J. Roy. Soc. Arts», 1960, 108, № 5046, 426—438. Discuss., 438—441 (англ.).—Обзор. Развитие химии красителей и методов крашения от открытия мовеина до настоящего времени. Современные открытия в области техники крашения и применяемых типов красителей. Прочности красителей. Дисперсные, кубовые, металлсодержащие азокрасители, фталоцианиновые и проционовые красители. Крашение синтетич. волокон. Оптическиотбеливающие средства. Красители для селективного однованного крашения тканей из смешанных волокон. В. Уфимцев

**6Л211. Фототропия красителей и пространственная изомерия.** Масуо Фудзио, Кимура Иосио. «Сэнрё то якухин, Dyestuffs and Chemicals», 1960, 5, № 5, 231—239 (японск.).—Обзор. Библ. 52 назв.

**6Л212. Исследование в области азокрасителей. Часть I.** Dutta Paresh Chandra, Sen Gupta Achintya Kumar, Bose Bhabani Prasad, Roy Sunil Kumar. Studies in azo dyes. Part I. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, 37, № 1, 50—52 (англ.).—Для изучения зависимости между хим. строением и цветом проведено сочетание тиоиндоксила (I), 5-фенил-I (II) и 4,5-бенз-I (III) с диазотированными анилином (IV), *п*-толуидином (V), *п*-бром-IV (VI), *п*-нитро-IV (VII), антраниловой (VIII) и сульфаниловой к-тами (IX) и β-нафтиламином (X). Полученные азокрасители отвечают общей ф-ле (XI, где R — незамещ. или замещ. фенил или нафтил; R′ = H, R″ = H или фенил; или R′ + R″ образуют вместе приконденсированное бензольное кольцо). Замещение в положении 5 на фенил вызывает углубление цвета; при замещении положений 4 и 5 бензостатком углубление цвета не наблюдается. Диазотированием аминов по обычному способу и сочетанием в 2 н. NaOH с I—III получены следующие XI [указаны азо- и диазосоставляющие, т. пл. в °С (из разб. сп. или $CH_3COOH$) и λ(макс.) в *mμ* (в ксилоле)]: I, VII, > 290, 500; I, VI, 164, 495, I, IX, > 290, —; I, VIII, 228 (разл.), 425; I, X, 224, 490; I, 1-нафтил-

---

* В этом разделе для характеристики цвета приняты следующие сокращения: голубой — гол., желтый — жел., зеленый — зел., коричневый — кор., красный — кр., оранжевый — ор., розовый — роз., серый — сер., синий — син., фиолетовый — ф., черный — чер.

аминсульфокислота-4, 159 (разл.), —; **II, IV,** 158, 450; **II, VII,** 181, 500; **II, IX,** > 290, —; **II, VIII,** 269, 445; **II, X,** 195, 500; **III, VII,** 253—256 (разл.), 510; **III, VI,** 131—132, нет максимума; **III, IV,** 105 (разл.), 500; **III, X,** 145—150, 525; **III, V,** 114—120, нет максимума.
В. Уфимцев

**6Л213. Азопигменты.** Hargreaves K. G. Azo pigments. «Brit. Ink Maker», 1960, **2,** № 4, 20—23 (англ.).— Краткий обзор жел., ор. и кр. азокрасителей, применяемых в качестве пигментов и лаков. В. Уфимцев

**6Л214. Успехи в области красителей, применяемых для холодного крашения.** Lenartowicz Jerzy. Rozwój barwników lodowych. «Przegl. włókienn.», 1959, **13,** № 11-12, 589—593 (польск.; рез. русск., англ., нем., франц.).—Обзор. Сопоставлено строение компонентов азокрасителей, применяемых для холодного крашения, а именно: рапид-прочных (антидиазотаты), рапидогенов, нейтрогенов (диазоаминосоединений), рапидазолов (диазосульфонатов) и вырабатываемых в Польше пологенов. Библ. 13 назв. В. Уфимцев

**6Л215. Потенциалы восстановления сернистых красителей в лейкосоединения.** Urahata Toshihiro, Utsunomiya Masayasu. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, **16,** № 3, 220—226 (японск.; рез. англ.).—Определены потенциалы восстановления 8 сернистых красителей в лейкосоединения и восстановительные потенциалы самого восстановителя в различных условиях. Получены следующие результаты: а) восстановительная способность в условиях крашения уменьшается в порядке двуокись тиомочевины > гидросульфит Na > > сульфид щел. металла. Стабильность сульфидов щел. металлов больше, чем двуокиси тиомочевины и гидросульфита Na; б) показано, что потенциал восстановления сернистых красителей в лейкосоединения зависит от метода их получения, так красители, полученные осернением индофенолов полисульфидами, имеют меньший потенциал, чем красители, полученные осернением в расплаве серы; в) в красильной ванне необходимо контролировать pH и т-ру, как при восстановлении кубовых красителей. М. Козлова

**6Л216. Изучение восстановления индиго в промышленном ферментативном кубе. I. Ферментативный процесс в кубе. II. Влияние некоторых факторов на ферментацию.** Takahara Yoshimasa, Tanabe Osamu. «Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol.», 1960, **38,** № 4, 176—180; 17; 180—183, 18 (японск.; рез. англ.).—*I.* Приведены результаты опытов по ферментативному восстановлению индиго (**I**) в кубе. При анализе бродильной массы (БМ) установлено, что pH БМ постепенно снижается; с увеличением ферментации происходит размножение культуры бактерий в БМ; а окислительно-восстановительный потенциал снижается до 700 *мв*; процесс ферментации наблюдается только с того момента, когда почти закончится размножение бактерий и окислительно-восстановительный потенциал значительно снизится; ферментация в кубах малого объема не приводит к цели, так как очень трудно контролировать pH БМ.

*II.* Установлено, что чем больше добавляется в БМ индиго-куба в гранулированной форме, тем легче протекает процесс ферментации (обычно 4—5%); для полного восстановления **I** и для предотвращения загрязнения необходимо установить в БМ pH 10—12; процесс ферментации проводят при 20—40° (оптимальная т-ра 30°); в аэробных условиях культура бактерий энергично размножается, а восстановление **I** протекает в незначительной степени, вследствие чего для промышленных целей необходимо применять глубокие кубы и по возможности вести процесс без перемешивания БМ; для ускорения процесса ферментации достаточно добавления 1% культуры бактерий; добавление солей муравьиной, молочной и лимонной к-т не оказывает на процесс существенного влияния. М. Козлова

**6Л217. Имидазоловые красители. II. Моноароиленимидазоловые красители полученные из тетраамина бензольного ряда.** Ariént J., Marhan J. Imidazol-Farbstoffe. II. Von Tetraminen der Benzolreihe abgeleitete Monoaroylenimidazol-Farbstoffe. «Collect. Czechosl. Chem. Communs», 1960, **25,** № 1, 124—129 (нем.).— Конденсацией нафталиндикарбоновой-1,8 к-ты (**I**) с тетрахлоргидратом *симм*-тетрааминобензола (получен восстановлением соответствующего *симм*-дисазокрасителя) в лед. $CH_3COOH$ синтезирован в качестве основного продукта р-ции 5,6-*бис*-(ацетиламино)-1,2-нафтоиленбензимидазол (**II**; **III** 1,2-нафтоиленбензимидазол), а также выделены 5-ацетиламино-**III** (**IV**) и 5-ацетилокси-**III** (**V**). Соединения **II, IV** и **V**, кроме того, были получены конденсацией **I** с 1,3-диамино-4,6-динитробензолом при одновременном восстановлении $NO_2$-групп железом. 83,3 *г* N,N′-*бис*-(*n*-толилсульфонил)-фенилендиамина-1,3 растворяют в щелочи (16 *г* NaOH в 800 *мл* воды), добавляют 400 *г* измельченного льда и затем медленно при перемешивании суспензию из 76 *г* диазотированной сульфаниловой к-ты. Во время сочетания поддерживают pH 7—7,5 добавлением 60 *мл* 15%-ного $NH_4OH$, перемешивают 1 час при 60°, подкисляют 100 *мл* конц. HCl, дисазокраситель отфильтровывают и промывают водой, подкисленной HCl (к-той). Пасту красителя растворяют в 1 *л* воды и 120 *мл* 15%-ного $NH_4OH$ и добавляют при кипении небольшими порциями 139 *г* $Na_2S_2O_4$, 1,5-*бис*-(*n*-толилсульфониламино)-2,4-диаминобензол (**VI**) отсасывают теплым, промывают 200 *мл* воды и сушат при 80°, выход 76,2%, т. пл. 228° (из сп.). 44,65 *г* **VI** в 400 *мл* 80%-ной $H_2SO_4$ нагревают медленно до 140° и выдерживают 5 мин., охлаждают, после 24 час. отфильтровывают и промывают 50 *мл* спирта $2C_6H_2(NH_2)_4 \cdot 3H_2SO_4$. Из фильтрата после стояния выделяют $C_6H_2(NH_4)_4 \cdot H_2SO_4$. Смесь сульфатов нагревают 10 мин. при 70° в 200 *мл* конц. HCl, осадок отделяют, растворяют в 20 *мл* воды с добавлением активированного угля и осаждают 200 *мл* конц. HCl, отделяют и сушат в вакууме при 50° тетрахлоргидрат тетрааминобензола (**VII**), выход 67,2%. Растворяют 14,2 *г* **VII** в 200 *мл* лед. $CH_3COOH$, смешивают с 21,6 *г* **I**, кипятят 16 час., охлаждают, осадок (29,2 *г*) отсасывают, промывают 30 *мл* лед. $CH_3COOH$, кипятят в 2%-ной $Na_2CO_3$ и отделяют **II** (выход 97,9%), который очищают хроматографированием на $Al_2O_3$. 9,2 *г* 2,4-динитроанилина и 10,8 *г* **I** в 150 *мл* $CH_3COOH$ кипятят 2 часа, добавляют по частям 30 *г* Fe-порошка и 5 *мл* конц. HCl, кипятят 8 час., охлаждают, пасту отделяют и последовательно экстрагируют разб. HCl, затем р-ром $Na_2CO_3$ и получают 3,25 *г* продукта, который подвергают хроматографированию на $Al_2O_3$ и получают **IV** (ор. порошок, т. пл. 265°) и **V** (жел. порошок, т. пл. 232—233°). Приведены в-во, его $R_f$ и цвет флуоресценции в УФ-свете: **II**, 0,25, жел.; **IV**, 0,45, желто-ор.; **V**, 0,6, зел.; **I**, 0,75, коричнево-ф.; **III**, 0,85, желто-зел. Часть I см. РЖХим, 1960, № 9, 35831. М. Козлова

**6Л218. Ароматические диазо- и азосоединения. XXXV. Зависимость скорости гидролиза аминоазокрасителей от pH, характера заместителей и присутствия спирта.** Chmátal V., Allan Z. J. Aromatische Diazo- und Azoverbindungen. XXXV. Hydrolysegeschwindigkeit von Aminoazofarbstoffen in Abhängigkeit von pH, Substitution und Äthanolzusatz. «Collect. Czechosl. Chem. Communs.», 1960, **25,** № 1, 210—220 (нем.; рез. русск.).— Изучена колориметрич. методом скорость гидролиза при 20° и различных pH аминоазокрасителя 4-(4′-нитро-2′-сульфобензолазо)- 1-фениламинонафталинсульфокислота-8, его производных, которые в положении 4′ бензолазогруппы содержат H- или $CH_3$-, $C_6H_5$-, Cl-, $OCH_3$- или $SO_3H$-группу, а также красителей, полученных сочетанием диазотированной сульфаниловой к-ты с 1-фениламино- и 1-(*n*-толиламино)-8-сульфонафталинами и с 1-фениламино-6-сульфонафталином. Исследована зависимость скорости гидролиза от харак-

тера заместителей и от констант Гаммета. Константа скорости первого порядка сильно изменяется от pH. Добавка спирта в кол-ве ⩽ 10% оказывает слабое влияние, а добавка больших кол-в спирта может увеличивать скорость гидролиза до 20 раз. Обсуждается механизм р-ции. Сообщение XXXIV см. РЖХим, 1961, 4Л146. А. Emr

6Л219. **Кажущаяся растворимость лейкосоединений сернистых красителей.** Nakagaki Masayuki, Magara Kimiko. «Korē кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 1010—1013, A55 (японск.; рез. англ.).—Измерены кажущиеся растворимости (КР) лейкосоединений четырех сернистых красителей: голубого BB, индигового R, темно-коричневого D, оранжевого OA. С возрастанием конц-ии $Na_2S$ КР увеличивается, достигает максимума и затем уменьшается. КР уменьшается, когда избыток $Na_2S$ частично заменяют $Na_2SO_4$ или добавляют NaOH. Этот факт объясняется тем, что при действии электролита происходит высаливание или коагуляция лейкосоединения из пересыщ. или колл. р-ра. Определены растворимости (указаны краситель и КР в *г*/100 *мл*): голубой BB, 0,8; индиговый R, 0,5; темно-коричневый D 0,9. С. Попов

6Л220. **Способ получения стойких диазосоединений в твердом виде.** Kracker Herbert, Dreyer Ulrich. Verfahren zur Herstellung von festen, haltbaren Diazoniumverbindungen. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1040562, 26.03.59; 1047787, 9.07.59.—Пат. 1040562. Доп. к пат. 1008310 (см. РЖХим, 1959, № 2, 5692). Патентуется способ получения стойких диазосоединений (СД) из

аминоазосоединений общей ф-лы (I, где R = H, галоид, алкил или алкоксил; R′ = H, алкил или алкоксил; $NO_2$-группа стоит в мета- или пара-положении к азогруппе). I получают сочетанием диазотированного замещ. или незамещ. нитроанилина с *о*- или *м*-хлоранилин-N-метансульфокислотой с последующим отщеплением метансульфогруппы. СД, получаемые диазотированием I и переводом в сульфат, борфторид или двойную соль диазония с $ZnCl_2$, хорошо растворимы в воде и обладают очень хорошей стойкостью; их можно применять для получения на волокне нерастворимых азокрасителей. 27,7 ч. 2-хлор-4-амино-2′-нитроазобензола [т. пл. 210°, получен сочетанием *о*-нитроанилина с 3-хлоранилин-N-метансульфокислотой и отщеплением метансульфогруппы (II 4-амино-2-нитроазобензол)] нагревают со 100 объемн. ч. 17%-ной HCl, выливают в 2500 объемн. ч. воды, при 20° диазотируют 7 ч. $NaNO_2$ в небольшом кол-ве воды, нагревают до 40°, фильтруют, добавляют 7 ч. $ZnCl_2$ в небольшом кол-ве воды, высаливают NaCl, отфильтровывают и сушат при умеренной т-ре двойную соль диазонийхлорида с $ZnCl_2$. Полученный красноватый порошок СД растворим в воде и стоек при т-рах до 40°. При замене $ZnCl_2$ и NaCl на 16 ч. 16%-ной $H_2SO_4$ и 250 ч. $NaHSO_4$ получают сульфат диазония. Аналогично из производных II получены СД (указаны заместители во II и т. пл. в °С аминоазосоединения): 3-хлор, 138—139; 3,4′-дихлор, 193; 2,4′-дихлор, 210; 4′-метил-3-хлор, 174; 4′-метил-2-хлор, 214; 4′-метокси-3-хлор, 153; 4′-метокси-2-хлор, 198—199.

Пат. 1047787. По описанному выше методу получены СД, обладающие аналогичными свойствами (указаны другие заместители в 4-амино-4′-нитроазобензоле и т. пл. в °С аминоазосоединения): 2-метил-5-хлор, 165—167; 2,2′-дихлор-5-метокси, 226; 2-метил-5-хлор-2′-метокси, 200; 2,2′-диметил-5-хлор, 215; 3-метокси-6-хлор, 179—180; кроме того, получены 4-амино-3-метокси-6-хлор-3′-нитроазобензол, 180—181; 4-амино-2-метил-5-хлор-3′-нитроазобензол, 173. М. Федоров

6Л221. **Азопиримидиновые красители.** Baker Ronald. New azo pyrimidine dyestuffs. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ пат. 822948, 4.11.59.—Нерастворимые в воде азокрасители (не содержащие карбоксильных и сульфогрупп) общей ф-лы AN(Z)R (I) получают р-цией эквимолярных кол-в аминоазосоединения общей ф-лы ANHR с ди- или трихлорпроизводными пиримидина. В указанных ф-лах R = H, незамещ. или замещ. углеводородный остаток; A — остаток, который содержит по крайней мере одну азогруппу, связанную с ароматич. ядром; Z — пиримидиновое ядро, которое содержит два атома Cl в двух из положений 2, 4, 6 или один атом Cl в одном из этих положений и электроотрицательную группу в положении 5; кроме того, пиримидиновое ядро может содержать алкил или арил. Возможно получение I и при другой последовательности р-ций, а именно, сначала конденсируют азосоставляющую с производным пиримидина, а затем сочетают с диазосоставляющей. I пригодны для крашения и печати из водн. дисперсий ацетатного шелка и найлона в жел., кр., ф. и син. цвета; окраски обладают хорошей ровнотой и хорошими прочностями к мокрым обработкам. К 22,7 ч. 2-окси-5-метил-4′-аминоазобензола (II) в 300 ч. спирта прибавляют 19,3 ч. 2,4,6-трихлорпиримидина (III), затем 5,3 ч. безводн. соды в 50 ч. воды, нагревают до 70°, размешивают 4 часа при этой т-ре, охлаждают до 20°, отфильтровывают и промывают водой I, окрашивающий найлон в жел. цвет. 20,8 ч. 2,4-дихлор-5-нитро-6-метилпиримидина (IV) в 315 ч. ацетона выливают в смесь 125 ч. воды и 125 ч. льда, к полученной суспензии в течение > 30 мин при < 5° прибавляют 22,7 ч. II в 630 ч. ацетона, одновременно приливая 0,2 н. $Na_2CO_3$ до слабокислой р-ции по конго, повышают т-ру до 10° с прибавлением 0,2 н. $Na_2CO_3$, после окончания выделения HCl (газа) размешивают 16 час. при 20°, отфильтровывают и промывают водой I, окрашивающий найлон в жел. цвет. Аналогично получают I (указаны основные исходные в-ва и цвет окраски на найлоне): 4-метилсульфонил-4′-(N-β-оксиэтил-N-β′-аминоэтиламино)-азобензол, III, ор.; 2-хлор-4-метилсульфонил-4′-(N-β-оксиэтил-β′-аминоэтиламино)-азобензол, IV, красновато-ор. 19,6 ч. 3-амино-N,N-*бис*-(β-оксиэтил)-анилина в 80 ч. воды в течение > 15 мин. при 0—5° прибавляют к 20,8 ч. IV в 400 ч. воды и 480 ч. ацетона с прибавлением 2 н. $Na_2CO_3$ для поддержания pH 6,8, размешивают 2 часа, отфильтровывают, промывают водой и при 45° сушат 3-(2′-хлор-5′-нитро-6′-метилпиримидил-4′-амино)-N,N-*бис*-(β-оксиэтил)-анилин (V). К 20,65 ч. 3-хлор-4-аминобензолсульфамида в 100 ч. лед. $CH_3COOH$ прибавляют 30 ч. 10 н. HCl, приливают 400 ч. воды, охлаждают до 0°, сразу приливают 6,9 ч. $NaNO_2$ в 50 ч. воды, через 15 мин. р-р выливают при 5—10° в 36,75 ч. V в 800 ч. ацетона, 400 ч. воды и 50 ч. 2 н. HCl, нейтрализуют по конго 2 н. ацетатом Na, размешивают 2 часа при 5—10° и 12 час. при 20°, осадок отфильтровывают, суспендируют в 800 ч. воды, нейтрализуют по лакмусу разб. р-ром соды, вновь отфильтровывают, промывают водой и сушат при 45° краситель, окрашивающий найлон в кр цвет. В. Уфимцев

6Л222. **Способ получения металлсодержащих азокрасителей.** Neier Reinhard. Verfahren zur Herstellung metallhaltiger Azofarbstoffe. [Sandoz A.-G.]. Швейц. пат. 340570, 15.10.59.—Металсодержащие азокрасители (МА) получают обработкой металлотдающими (напр., Cr или Co) реагентами моноазокрасителей, полученных сочетанием 1 моля незамещ. или замещ. в ядре 2-оксинафтойной-3 к-ты (I) с 1 молем *о*-аминофенола или соединения общей ф-лы (II, где R = H или другой заместитель; R′ — одноядерный арил или

$NH_2$-группа, у которой один или оба атома H могут быть замещены на алкил, циклоалкил, аралкил или арил; в случае двух алкилов они могут быть соединены друг с другом непосредственно или через атом кислорода с образованием гетероциклич. кольца. МА хорошо растворимы в полярных органич. р-рителях [напр., ацетоне, $HCON(CH_3)_2$ и тетрагидрофуране] и пригодны для крашения синтетич. волокон в массе при прядении из органич. р-рителей и окраски лаков и пластич. масс в кор., бордо-ф., ф. до син. цвета. Окраски обладают хорошими прочностями к свету, стирке, обесцвечивающим газам и перекисной отбелке. 26 ч. 2-аминофенол-4-сульфо-(γ-метоксипропил)-амида (III; IV 2-аминофенол) в 17 ч. 30%-ной HCl и 100 ч. воды при 0° диазотируют 6,9 ч. $NaNO_2$ и выливают при 0—5° в 18,8 ч. I, 8 ч. NaOH и 150 ч. воды, после сочетания высаливают NaCl и отфильтровывают азосоединение III→I. 23 ч. последнего и 14 ч. $KCr(SO_4)_2$ в 100 ч. $HCONH_2$ нагревают при 100°, после комплексообразования разбавляют 200 ч. конц. р-ра NaCl, осадок отфильтровывают, растворяют в разб. NaOH, подкисляют HCl (к-той), отфильтровывают и хорошо промывают водой Cr-комплекс III→I, окрашивающий в ф. цвет (описано крашение ацетатного шелка в массе при прядении). Аналогично получают МА (указаны диазо- и азосоставляющие, цвета окрасок Cr- и Co-комплексами, если они отличаются соответственно от ф. и бордо-кр.): 4-сульфометиламидо-IV, I; 4-сульфофениламидо-IV (V), I; 2-аминоанизол-4-сульфамид, I; 4-сульфо-(β-оксипропил)-амидо-IV, I; 4-сульфамидамидо-IV I; 4-сульфоциклогексиламидо-IV, I; 5-сульфофенил-амидо-IV, I, сине-ф., красно-ф.; 4-хлор-5-сульфофениламидо-IV, I, син., ф.; 4-сульфо-(*n*-толил)-амидо-IV, I; 4-сульфо-(2′-метоксифенил)-амидо-IV, I; 4-сульфо-(2′,5′-дихлорфенил)-амидо-IV, I; 4-сульфамидо-6-нитро-IV, I; 4-сульфоморфолидо-IV, I; 4-сульфобензиламидо-IV, I; 4-сульфодиметиламидо-IV, I; 4-сульфопиперидидо-IV, I; 4-метокси-5-сульфо-(2′-хлорфенил)-амидо-IV, I. син., ф.; 4-метил-5-сульфо-(4′-метоксифенил)-амидо-IV, I, син., ф.; 4-фенилсульфонил-6-ацетиламино-IV, I; 4-сульфодиэтиламидо-IV, I; 4-сульфо-(β-оксиэтил)-амидо-IV, I; 4-хлор-5-сульфо-N-этил-N-фениламидо-IV, I, син., ф.; 4-сульфо-(*o*-толил)-амидо-IV, I; 4-сульфо-(нафтил-2′)-амидо-IV, I; 4-сульфо-(2′,5′-диметокси-4′-хлорфенил)-амидо-IV, I; V, 6-бром-I; V, 6-хлор-I; V, 7-метокси-I; V, 6-метил-I; 4-сульфо-(нафтил-1′)-амидо-IV, I; 4-сульфо-ди-(β-оксиэтил)-амидо-IV, I.

С. Петрова

**6Л223. Азокрасители, их получение и применение.** Sureau Robert, Pernot Robert. Nouveaux colorants azoïques, leur préparation et leur application à la teinture. [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1188984, 28.09.59.—Сочетание диазотированных аминов общей ф-лы $Y(ROSO_2)C_6H_3NH_2$ с аминами общей ф-лы $XC_6H_4N(R')R''$ получают азокрасители общей ф-лы [I, где R — незамещ. или замещ. (кроме групп, способствующих растворению в воде) фенил; R′ и R″ —одинаковые или различные, H, алкил, оксиалкил, диоксиалкил, алкоксил или цианалкил; X = H, алкил, алкоксил или галоид; Y = H, алкил, алкоксил, галоид или нитрогруппа]. I пригодны для крашения ацетилцеллюлозных, синтетич. полиамидных, полиуретановых и полиэфирных волокон в жел. до кр. цвета. Окраски обладают хорошими прочностями, в особенности к мокрым обработкам. 50 ч. фенола и 29 ч. KOH растворяют в 500 ч. воды, прибавляют 125 ч. 4-хлор-3-нитробензолсульфохлорида, нагревают до 75—80°, размешивают 1 час при этой т-ре, охлаждают и отфильтровывают 5-феноксисульфонил-2-хлорнитробензол (II), выход 90%, т. пл. 72° (из сп.). 39,5 ч. II вносят при размешивании в 50 ч. Fe-порошка, 4 ч. $CH_3COOH$ и 200 ч. воды, нагретой до кипения, кипятят 5 час. (95—100°), подщелачивают содой, фильтруют и извлекают спиртом из железного шлама 5-феноксисульфонил-2-хлоранилин (III), выход 82%, т. пл. т. пл. 117°. 36 ч. III при 60° растворяют в 100 объемн. ч. $H_2SO_4$ (66° Bé), охлаждают до 5°, приливают в течение 10—15 мин. нагретый до 60—70° р-р 10 ч. $NaNO_2$ в 50 объемн. ч. $H_2SO_4$ (66° Bé), размешивают 2 часа при 15—20°, выливают на 2000 ч. льда. Диазораствор приливают к 21 ч. N-этил-N-(β-оксиэтил)-анилина (IV) в 1500 ч. воды и 15 ч. 10 н. HCl, размешивают 1 час, осадок отфильтровывают, промывают до нейтр. р-ции и получают 55 ч. красителя III→IV, окрашивающего в ор. цвет. Для получения дисперсной формы 25 ч. красителя затирают с 58 ч. Na-соли метилендинафтилсульфокислоты и 50 ч. воды, полученную гомог. массу сушат при 80° и еще раз растирают. 220 ч. *n*-нитробензолсульфохлорида вводят при 20° в 100 ч. фенола, 1000 ч. воды и 58 ч. KOH, постепенно нагревают до 80—90°, размешивают 1 час при этой т-ре, охлаждают при размешивании и отфильтровывают 252 ч. 4-феноксисульфонилнитробензола (V), т. пл. 114—115°. Аналогичным восстановлением 279 ч. V получают 220 ч. 4-феноксисульфониланилина (VI), т. пл. 160° (из воды), а из *м*-нитроизомера получают 3-феноксисульфониланилин (VII), т. пл. 70°. Аналогично получают I (указаны диазо- и азосоставляющие, цвета окрасок на найлоне и тергале): VI, N-(β-оксиэтил)-N-(β-цианэтил)-анилин (VIII), золотисто-жел.; VII, диэтиланилин (IX), золотисто-жел.; VII, IV, золотисто-жел.; VII, N,N-ди-(β-оксиэтил)-анилин (X), золотисто-жел.; 2-хлор-5-феноксисульфониланилин (XI), IX, ор.; XI, X, ор.; VI, IX, ор.; VI, IV, ор.; VI, X, ор.; VI, 3-хлор-N,N-ди-(β-оксиэтил)-анилин (XII), ор.; VI, 3-[ди-(β-оксиэтил)-амино]-толуол (XIII), красновато-ор.; VI, 3-[ди-(β-оксиэтил)-амино]-4-метокситолуол (XIV), ор.; VI, 3-метил-N-этиланилин (XV), ор.; VI, N-метил-N-(β,γ-диоксипропил)-анилин (XVI), ор.; VI, N-этил-N-(β-метоксиэтил)-анилин (XVII), ор.; VI, 3-метил-N-этил-N-(α,β-диоксипропил)-анилин, красновато-ор.; VI, N-этил-N-(β,γ-диоксипропил)-анилин (XVIII), ор.; VI, 3-(β,γ-диоксипропил)-4-метоксианилин, ор.; VI, 3-[N-этил-N-(β-оксиэтил)-амино]-толуол (XIX), ор.; 2-феноксисульфонил-4-хлоранилин (XX), IX, алый (найлон), ор. (тергал); XX, IV, алый, ор.; XX, X, алый, ор.; XX, XII, красновато-ор.; XX, XIII, алый; XX, XIV, алый; XX, VIII, золотисто-жел.; XX, XV, красновато-ор.; XX, XVI, красновато-ор., ор.; XX, XVII, ор.; XX, 3-метил-N-этил-N-(β,γ-диоксипропил)-анилин, красновато-ор.; XX, XVIII, красновато-ор.; XX, XIX, красновато-оранжевый.

В. Уфимцев

**6Л224. 2-амино-5-хлор-4-толилфосфиновая кислота.** Whitehouse Karl C., Lecher Hans Z. 2-amino-5-chloro-4-tolyl phosphonic acid. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2894024, 7.07.59.—Получены 2-амино-5-хлор-4-толилфосфиновая к-та (I) и ее соли. При диазотировании и сочетании I с β-нафтолом получают азокрасители, представляющие собой кр. пигменты с жел. оттенком, из которых с поливалентными металлами (Ca, Cd, Ba) получают лаки с высокой прозрачностью. 104 ч. 3-хлор-4-толилфосфиновой к-ты добавляют при 15—20° к 700 ч. 95%-ной $HNO_3$, перемешивают до завершения нитрования, выливают в ледяную воду, образовавшуюся 5-хлор-2-нитро-4-толилфосфиновую к-ту (II) экстрагируют эфиром, эфир отгоняют. 100 ч. II растворяют в 550 ч. воды и 4 ч. лед. $CH_3COOH$, р-р медленно при перемешивании приливают к кипящей смеси из Fe-порошка, 750 ч. воды и 4 ч. лед. $CH_3COOH$, кипятят

до окончания восстановления, охлаждают фильтруют, осадок нагревают в 2 н. NaOH, шлам отфильтровывают в горячем виде, осадок тщательно промывают горячей водой. Полученный фильтрат кипятят с углем, подкисляют HCl (к-той) по конго, I отфильтровывают. К 8 ч. NaOH в 250 ч. воды добавляют 22,2 ч. I, перемешивают до растворения, р-р выпаривают досуха и получают динатриевую соль I. Аналогично получены соли I (указаны соответствующие катионы кислых, затем средних солей): Na, K, аммоний и триэтиламмоний; K, аммоний, триметил-, триэтиламмоний и три-(β-оксиэтил)-аммоний; кроме того, при обработке щел. солей I хлоридами металлов второй группы получены соли щел.-зем. металлов. 22,2 ч. I в 300 ч. воды и 50 ч. 5 н. NaOH охлаждают до 0°, добавляют 36 ч. конц. HCl, доводят водой до растворения, р-р выпаривают досуха и получают избыток $HNO_2$ разрушают, диазораствор быстро приливают к смеси (15 ч. β-нафтола, 20 ч. воды и 26 ч. 5 н. NaOH добавляют к 16 ч. $Na_2CO_3$ в 500 ч. воды), перемешивают и выделяют кр. цвета Na-соль азокрасителя I → β-нафтол. Приведено получение Ba-лака. И. Дорман

**6Л225. Способ получения металлсодержащих азокрасителей.** Enders Edgar Verfahren zur Herstellung metallhaltiger Azofarbstoffe. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1047340, 18.06.59.—Металлсодержащие азокрасители (МА) получают обработкой металлотдающими (Cr или Co) реагентами азокрасителей общей ф-лы [I, где R — бензольный остаток; R′ — алкил; X — окси- или карбоксильная группа или группы, превращающиеся в них; Y = H или неионогенный замести-

OH, N=N, X, Y, Y, NH—Z—R—NH—Z′—R′ I

тель; Z и Z′ = CO и (или) $SO_2$-группы]. I растворимы в воде и пригодны для крашения шерстяных волокон (ШВ) по однованному способу или с последующим хромированием. МА пригодны для крашения из нейтр. ванны ШВ, синтетич. полиамидных и полиуретановых волокон в кор., сер., син. и оливковые цвета; окраски обладают хорошими прочностями к стирке, валке, декатировке, карбонизации и свету. 9 ч. 4-нитро-2-аминофенола (II; III 2-аминофенол) в 100 ч. воды и 11 ч. конц. HCl при ~5° диазотируют 4,5 ч. $NaNO_2$ в 10 ч. воды. Суспензию диазосоединения приливают к 20 ч. 1-(3′-метилсульфониламинобензоиламино)-нафтола-7 (IV; V нафтол-7) в 250 ч. воды, 15 объемн. ч. 40%-ного NaOH и 100 объемн. ч. 15%-ной соды, после сочетания нагревают до 70—80°, высаливают NaCl и отфильтровывают краситель II → IV. Пасту красителя растворяют в 500 ч. воды и 10 объемн. ч. 40%-ного NaOH, прибавляют 200 объемн. ч. р-ра хромсалицилата в кол-ве, соответствующем 2,8 ч. $Cr_2O_3$, кипятят несколько часов до конца комплексообразования, высаливают NaCl и отфильтровывают Cr-комплекс II → IV, окрашивающий ШВ в оливковый цвет (Co-комплекс окрашивает в сер.), 16 ч. 1-(3′-аминобензоиламино)-V растворяют в 200 объемн. ч. пиридина при 5—10° приливают по каплям 7 ч. метансульфохлорида, после ацилирования прибавляют 50 объемн. ч. конц. $NH_3$, медленно приливают диазосуспензию из 10,3 ч. 4,6-дихлор-III, нагревают до 70—80°, высаливают NaCl, отфильтровывают и промывают водой азокраситель 4,6-дихлор-III → IV. Пасту красителя растворяют в 500 ч. воды и 25 объемн. ч. 40%-ного NaOH, при 80° смешивают с аммиачным р-ром 8,2 ч. кристаллич. $CoSO_4$, после комплексообразования высаливают NaCl и отфильтровывают Co-комплекс 4,6-дихлор-III → IV, окрашивающий ШВ в зеленоватый темно-син. цвет (Cr-комплекс окрашивает в зеленовато-сер.). Аналогично получают МА (указаны диазо- и азосоставляющие и цвет окраски ШВ Cr- и Co-комплексами): антраниловая к-та, IV, красноватый темно-кор., —; 4-хлор-6-нитро-III, IV, зеленовато-сер., сине-сер.; 4-метил-III, IV, сине-чер., красновато-син.; 5-нитро-III, IV, зеленовато-сер., —; 4-метокси-III, IV, зеленовато-сер., —; 4-нитро-III, 1-(2′-ацетиламинобензолсульфониламино)-V (VI), синевато-оливковый, —; 5-нитро-III, VI, —, зеленовато-сер.; 5-нитро-III, IV, зеленовато-сер., сине-сер.; 4-хлор-6-нитро-III, IV, оливковый, темно-син.; 4-хлор-5-нитро-III, IV, зеленовато-сер., сине-сер.; 4-нитро-6-хлор-III, IV, темно-зел., черно-зел.; 4,6-динитро-III, IV, желтовато-оливковый, оливково-серый. В. Уфимце[в]

**6Л226. Способ получения хромсодержащих красителей.** Zickendraht Christian Verfahren zur Herstellung chromhaltiger Farbstoffe. [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 343559, 15.02.60.—Хромсодержащие азокрасители (1 : 2) получают р-цией Cr-отдающих реагентов с азокрасителями (АК), содержащими в орто-положении комплексообразующие группы. АК могут иметь в ядрах 1, 2 и более заместителей, одинаковых или различных (за исключением сульфогрупп). Хромирование проводят в нейтр. или слабощел. среде в присутствии легко летучего кислородсодержащего алифатич. р-рителя действием Cr-комплекса ароматич. *о*-оксикарбоновой к-ты. Полученные АК пригодны для окраски кожи, шерсти, шелка, синтетич. полиамидных и полиуретановых волокон, а также печати по ним. Окраски отличаются равномерностью, стойкостью к свету и стирке. 0,01 моля АК 2-аминобензойная к-та (I) → 1-фенил-3-метилпиразолон-5 (II) и 0,01 моля АК I → 2-оксинафталин (III нафталин) взмучивают в 200 *мл* воды, добавляют 100 *г втор*-$C_4H_9OH$ и обрабатывают 30 *г* р-ра Cr-салицилата Na, содержащего 2,8% Cr, кипятят 8 час., отгоняют спирт паром, высаливают NaCl и отфильтровывают Cr-содержащий АК, окрашивающий шерсть в нейтр. или слабокислой ванне в красно-кор. с жел. оттенком цвет, отличной светопрочности и стойкости к стирке (приведен пример крашения шерсти Cr-содержащим АК). Аналогично получены (указаны диазо- и азосоставляющие последовательно для двух АК и цвет окраски шерсти): I, 2-окси-III, 4-нитро-2-аминофенол, 3,4-диметилфенол, шоколадно-кор.; 2 моля АК I, 2-окси-III, красно-кор.; 2 моля АК I, II, —. С. Хитри[к]

**6Л227. Способ получения дисазокрасителей и их металлических комплексов.** Taube Carl, Freytag Karl-Heinz. Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen bzw. deren Metallkomplexverbindungen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1047343, 18.06.59.—Дисазокрасители (АК) и их металлич. комплексы получают последовательным сочетанием 1 моля бисдиазотированного 3-окси(или алкокси)-4,4′-диаминодифенила, который может быть замещен алкилом в положении 3′, с 1 молем *о*-оксибензойной к-ты, затем с 1 молем незамещ. или замещ. 2-аминонафтол-8-сульфокислоты-6 (I нафтол-8-сульфокислота-6) и обработкой полученного АК непосредственно или на волокне металлотдающими реагентами. Металлич. комплексы АК окрашивают волокна хлопка и регенерированной целлюлозы в прочный кор. цвет. 21,6 ч. 3-этокси-4,4′-диаминодифенила (II) в солянокислой среде бисдиазотируют 14 ч. $NaNO_2$, добавляют р-р 13,8 ч. салициловой к-ты (III) и 16 ч. соды, фильтруют, пасту диазоазосоединения вносят в 39 ч. 2-(3′-сульфофениламино)-I, 45 ч. соды и 100 ч. пиридина в 750 ч. воды и высаливают 100 ч. NaCl. Отфильтрованный дисазокраситель растворяют в 300 ч. воды, прибавляют 25 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, нагревают 6 час. при 120—160°, охлаждают до 70° и отфильтровывают Cu-комплекс III ← II → I, окрашивающий в темный красно-кор. цвет. Аналогично получают АК (указаны бисдиазо- и две азосоставляющие и цвет окраски хлопковых волокон Cu-комплексами): II, 2-окси-4-метилбензойная к-та, 2-(4′-метокси-3′-сульфофениламино)-I, темный красно-кор.; II, III, 2-(4′-хлор-3′-сульфофениламино)-I (IV), темный фиолетово-кор.; 3-метокси-4,4′-диаминодифенил (V), III, IV, темный

фиолетово-кор.; V, III, 2-(3′-сульфамидофениламино)-I, темный фиолетово-кор.; II, III, 2-(6′-сульфонафтил-1′-амино)-I, темный фиолетово-коричневый. В. Уфимцев

**6Л228. Способ получения и применения фталеиновых красителей.** Terzijská Drahomíra, Körbl Jiří, Svoboda Vlastimil. Způsob přípravy a použití ftaleinových barviv. Чехосл. пат. 88511, 15.01.59.—Конденсацией фталеиновых красителей, содержащих по крайней мере один атом H в орто-положении к фенольной группе, с $CH_2O$ и аминосоединением общей ф-лы $HN(R)R'$ при 20—100° получают новые фталеиновые красители (НФК), замещенные в орто-положении к фенольной группе остатком $CH_2N(R)R'$ (R и R′ — одинаковые или различные, H или алкил, арил, аралкил, циклоалкил или R + R′ вместе с атомом N образуют гетероциклич. кольцо; R и R′ содержат заместители, способствующие растворению в воде, напр. COOH, $SO_3H$, SH или OH). НФК пригодны в качестве кислотно-основных индикаторов для ацидиметрич. и колориметрич. анализов. 1,38 ч. α-аминоизомасляной к-ты, 2,9 ч. тимолфталеина и 1,83 ч. кристаллич. ацетата Na растворяют в 17 ч. лед. $CH_3COOH$, прибавляют 1,7 ч. 37%-ного формалина, нагревают 24 часа при 50—75°, охлаждают, выливают в 900 ч. ледяной воды и отфильтровывают НФК. Аналогично получают НФК из флуоресцеина и серина, *о*-крезолфталеина и пролина, ксиленолфталеина и саркозина. В. Уфимцев

**6Л229. Способ получения и применения производных органических красителей.** Körbl Jiří, Kraus Eduard. Způsob přípravy a použití nových derivátů organických barviv. Чехосл. пат. 88055, 15.12.58.—Производные красителей фталеинового и сульфофталеинового рядов и азокрасителей (которые могут быть применены в качестве кислотно-основных индикаторов и содержат в ароматич. ядре по крайней мере один свободный атом H в соседнем положении с оксигруппой) получают конденсацией указанных красителей с $CH_2O$ и $NH_2CH_2COOH$ при 20—100°. Получаемые производные пригодны в качестве кислотно-основных индикаторов при ацидиметрич. и колориметрич. анализах. 7,6 ч. *о*-крезолсульфофталеина растворяют в 4 ч. 20%-ного NaOH, 8 ч. воды и 24 ч. спирта, прибавляют 3 ч. $NH_2CH_2COOH$ в 8 ч. 20%-ного NaOH, затем понемногу 4 ч. 37%-ного формалина, через 24 часа нагревают 7—12 час. при $\leqslant$ 100°, охлаждают до 20° и подкислением HCl (к-той) выделяют 10 ч. 3,3′-*бис*-(карбоксиметиламинометил)-*о*-крезолсульфофталеина, который кристаллизуют из водн. спирта. 9,3 ч. тимолсульфофталеина и 3 ч. $NH_2CH_2COOH$ растворяют в 50 ч. лед. $CH_3COOH$ и 5,5 ч. кристаллич. ацетата Na, прибавляют 4 ч. 37%-ного формалина, выдерживают несколько часов при 20°, нагревают 5—10 час. при $\leqslant$ 100°, отгоняют в вакууме $CH_3COOH$, остаток растворяют в 38 ч. насыщ. р-ра ацетата Na в спирте и выделяют 13 ч. Na-соли 3,3′-*бис*- (карбоксиметиламинометил) - тимолсульфофталеина. В. Уфимцев

**6Л230. Способ получения замещенных нафтиронов.** Merkel Helmut, Kern Smil. Verfahren zur Herstellung von substituierten Nyphthyronen. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1052017, 20.08.59.—Замещенные нафтироны получают нагреванием при 100—250° (изомеризация) в органич. р-рителе (напр., в алифатич. спирте с прибавлением для повышения растворимости ароматич. углеводородов или их

I

замещенных) γ,γ′-дилактона α,α′-дизамещ. фумаровой к-ты общей ф-лы (I, где R и R′ — арил). Полученные соединения пригодны в качестве светопрочных флуоресцирующих красителей и светящихся при дневном свете в-в. 30 ч. 5-членного дилактона дифенацилфумаровой к-ты (т. пл. 317°) растворяют при 200° в 250 ч. $C_6H_5NO_2$ и 250 ч. этиленгликоля, охлаждают, к еще теплой смеси приливают 500 ч. спирта, после охлаждения отфильтровывают, промывают 150 ч. разб. HCl (1 : 1) небольшим кол-вом спирта и получают 27 ч. оранжево-жел. пигмента с яркой желто-ор. флуоресценцией, т. пл. 332°. Аналогичные оранжево-жел. до ор. пигменты получают из 5-членных лактонов замещ. дифенацилфумаровых к-т (указаны заместители, т. пл. исходного и полученного в-в в °C): 4,4′-диметил, 337, —; 2,4,2′,4′-тетраметил, 252, 228; 2,4,6,2′,4′,6′-гексаметил, 295, 300; 4,4′-дихлор, —, —; 4,4′-диметокси, 310, 325—327. В. Уфимцев

**6Л231. Способ получения сернистых фталоцианиновых красителей серого цвета.** Zerweck Werner, Ritter Heinrich, Stier Eberhard. Verfahren zur Herstellung von grauen Schwefelfarbstoffen der Phthalocyaninreihe [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 1062852, 14.01.60.—Усовершенствование способа, описанного в пат. ФРГ 947409 (см. РЖХим, 1958, № 8, 26145). Действием $NH_2OH$ (I) или в-в, образующих его, и $ClSO_2OH$ (II) на фталоцианины (III) или их комплексные соли получают сернистые фталоцианиновые красители сер. цвета. Р-цию проводят в присутствии соединений элементов V или VI групп периодической системы при 100—150° с последующей обработкой реакционной смеси при той же т-ре хлоридом серы (IV) в кол-ве 5 молей на 1 моль III. Полученные красители обладают бо́льшей красящей силой, повышенной эгализирующей способностью, общей стойкостью, стойкостью к стирке и в особенности к свету. 2,3 ч. Cu-III, 15,6 ч. 95%-ного сульфата I и 0,11 ч. молибдата аммония перемешивают с 345 ч. II 2 часа при 115°, приливают в течение 10—15 мин. по каплям 40,5 ч. IV, перемешивают еще 1 час при той же т-ре, охлаждают до 30°, выливают в 5—6-кратное кол-во воды и выделяют краситель, окрашивающий текстильное волокно в р-ре $Na_2S$ в оливково-сер. цвет с зел. оттенком. С. Хитрик

**6Л232. Способ получения сернистых красителей фталоцианинового ряда.** Zerwek Werner, Ritter Heinrich, Stier Eberhard. Verfahren zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen der Phthalocyaninreihe. [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 1049993, 6.08.59.—Сернистые красители (СК) фталоцианинового ряда получают нагреванием при > 180° фталоцианиновых красителей, содержащих незамещ. или замещ. меркаптогруппы, или их металлич. комплексов с S или S-отдающими реагентами. Получаемые СК окрашивают хлопковые волокна в желтоватые темно-зел. цвета, сильно отличающиеся от окрасок исходными сернистыми красителями (ИСК), и обладают хорошими прочностями к стирке и свету. 5 ч. зел. ИСК (полученного обработкой 3 часа фталоцианина Cu при 145° $ClSO_3H$ и последующим восстановлением Fe-порошком в минерально-кислой водн. суспензии) нагревают с 50 ч. S в железном тигле 12 час. при 240—245°, удаляют избыток S и выделяют СК, окрашивающий в темно-зел. цвет. Приведены еще 4 примера с применением в качестве исходных продуктов фталоцианинов, содержащих меркапто- и роданrруппы. В. Уфимцев

**6Л233. Способ получения порошкообразных, устойчивых и легкорастворимых в воде сернистых красителей.** Bittner Karel, Marval Eduard. Způsob přípravy práškovitých, stálých, ve vodě snadno rozpustných sirých barviv. Чехосл. пат. 88091, 15.12.58.—Красители с указанными свойствами получают растворением сернистых красителей в воде с прибавлением такого диспергатора (напр., Na-соли сульфокислоты динафтил-2-метана), чтобы полученный после сушки порошок растворялся в воде так же хорошо, как и исходный краситель до сушки. При растворении можно одновременно проводить восстановление красителя при помощи $Na_2S$ или $Na_2S_2O_4$ и добавлять глюкозу. Во вра-

щающемся аппарате для запекания с мешалкой получают 500 ч. необработанного сернистого темно-коричневого R, массу охлаждают до $< 100°$ и прибавляют р-р, содержащий 500 ч. 15%-ного $Na_2S$, 750 ч. 33%-ного кортамола NNO и 50 ч. глюкозы, размешивают 5 час. при 90—95°, упаривают, пока т-ра массы не достигнет $\sim 110°$ и еще несколько часов, охлаждают до 50° и просеивают полученный мелкий порошок красителя. К 500 ч. сернистого синего FBL (в форме пасты) во вращающемся аппарате для запекания или сушилке типа венулет прибавляют 1000 ч. 33%-ного кортамола NNO, размешивают 3 часа при 20°, нагревают до 105° и аналогично упаривают и просеивают краситель. Смешивают 200 ч. сернистого зеленого 3 G (в форме пасты) и 500 ч. 33%-ного кортамола NNO, разбавленного водой до 1500 ч., отстаивают $\sim 10$ час., отделяют р-р от осадка и сушат на вальцевой сушилке. В. Уфимцев

**6Л234. Способ получения антрахиноновых кубовых красителей.** Mörgeli Eduard. Verfahren zur Herstellung von Anthrachinonküpenfarbstoffen. [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 340301, 30.09.59.—Ацилированием 1 моля 1-аминоантрахинона (I) и 1 моля 5-бензоиламино-I или его замещенных в бензоильном остатке 1 молем 4,4′-азодифенилдикарбоновой-4″,4‴ к-ты (II) или ее функциональных производных получают антрахиноновые кубовые красители общей ф-лы (III, где один R—H,

[R-антрахинонил-NHCO-C6H4-C6H4-N=]2 III

другой R — незамещ. или замещ. бензоиламиногруппа). III легко переходят в куб, их лейкосоединения хорошо растворимы и красят при 40—50°; окраски обладают хорошей ровнотой и хорошими прочностями к свету и $Cl_2$. 9,2 ч. дихлорангидрида II, 4,5 ч. тонкорастертого I, 300 ч. $C_6H_3Cl_3$ и 5 ч. пиридина медленно нагревают до 85—95°, размешивают до полного ацилирования I, прибавляют 7,5 ч. 5-(*о*-фторбензоиламино)-I, кипятят 3 часа, отфильтровывают при 150° и промывают $C_6H_3Cl_3$ и спиртом краситель, окрашивающий из куба цвета бордо в зеленовато-жел. цвет. В. Уфимцев

**6Л235. Кубовый краситель антрахинонового ряда и способ его получения.** Woerth Louis, Bourguignon Pierre, Kienzle Paul. Nouveau colorant de cuve de la série anthraquinonique et procédés pour sa préparation. [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1178224, 5.05.59.—Конденсацией 1 моля хлористого циануpa (I) с 2 молями 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона (II) и 1 молем циклогексиламина (III) получают кубовый краситель (КК). Для получения КК можно применять 1-аминоантрахинон (IV), после чего продукт конденсации нужно нитровать, восстановить и бензоилировать. КК окрашивает хлопковые волокна из фиолетово-кр. куба в яркий прочный кр. цвет. 2080 ч. безводн. *о*-$C_6H_4Cl_2$ и 240 ч. II нагревают до 100°, быстро вносят 54 ч. I, нагревают до 150° и размешивают при этой т-ре 8 час. с пропусканием тока $CO_2$ для удаления образующегося HCl, охлаждают до 100°, прекращают пропускание $CO_2$, прибавляют 94 ч. безводн. III, нагревают до 135° и размешивают 8 час. при этой т-ре, охлаждают, отфильтровывают КК и немного промывают *о*-$C_6H_4Cl_2$. 400 ч. 96%-ной $H_2SO_4$ охлаждают до 0°, понемногу прибавляют 37,5 ч. продукта конденсации 1 моля I с 2 молями IV и 1 молем III, размешивают до растворения, при $\leqslant 6°$ приливают нитросмесь из 9 ч. 96%-ной $HNO_3$ и 80 ч. конц. $H_2SO_4$, размешивают 2 часа при 0—5°, выливают на лед, отфильтровывают и промывают нитропродукт водой до нейтр. р-ции. Последний суспендируют в 1200 ч. воды, прибавляют 170 ч. NaOH (36° Bé) и понемногу 72 ч. $Na_2S_2O_4$, размешивают 1 час при 30—35°, осаждают аминосоединение пропусканием в реакционную массу воздуха для окисления лейкосоединения. 10 ч. аминосоединения растворяют для очистки в 200 ч. 96%-ной $H_2SO_4$, понемногу при $\leqslant 5°$ разбавляют 40 ч. воды, отфильтровывают и промывают 75%-ной $H_2SO_4$ сульфат аминосоединения, который затем гидролизуют разб. $NH_4OH$. 11 ч. высушенного и тонкорастертого аминосоединения смешивают с 70 ч. безводн. $C_6H_5NO_2$ и 6 ч. безводн. диметиланилина, нагревают до 60—70°, понемногу приливают 6 ч. $C_6H_5COCl$ в 20 ч. $C_6H_5NO_2$, после окончания р-ции охлаждают до 20°, отфильтровывают КК и промывают $C_6H_5NO_2$ и спиртом. В. Уфимцев

**6Л236. Антрахинонтриазолы.** Klingsberg Erwin. Anthraquinone triazoles. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2898343, 4.08.59.—**Патентуются производные 1,2,4-триазола (ПТР; I 1,2,4-триазол), которые содержат в положении 3 триазолового кольца остаток антрахинонила-2, содержащего не более двух заместителей ($NO_2$, Cl, $NH_2$, бензоиламино, теноиламино- или *м*-трифторметилбензоиламино) в положениях 1,4,5; в положениях 4 и 5 триазоловое кольцо содержит одно- или двуядерные арилы, имеющие в каждом ариле не больше двух заместителей ($CH_3$, $OCH_3$, Cl, Br, трифторметил, нитро, амино, окси или бензоиламино). В частности, патентуются: 3-(1′-хлорантрахинонил-2′)-4,5-дифенил-I (II), 3-(1′-аминоантрахинонил-2′)-4,5-дифенил-I (III); 3-(1′-амино-4′-бензоиламиноантрахинонил- 2′)-4,5-дифенил-I, 3-[1′- амино-4′- (*м*- трифторметилбензоиламино)- антрахинонил-2′]-4,5-дифенил-I и 3-(1′-аминоантрахинонил-2′)-4-(*п*-толил)-5-фенил-I. ПТР являются кубовыми красителями или промежуточными продуктами для их получения. ПТР синтезируют: а) р-цией соответствующих гидразидов карбоновых к-т с хлоримидами и последующим замыканием 1,2,4-триазолового кольца в полученном амидразоне обработкой его $SOCl_2$, $POCl_3$,** *п*-толуолсульфокислотой или $H_2SO_4$; б) превращением ариламида антрахинонкарбоновой-2 к-ты (IV к-та) в антрахинонил-2-арилхлоримид (обработкой хлорирующим реагентом), который с $NH_2NH_2$ дает арилидгидразон IV, образующий с диарилхлоримидом с последующей циклизацией ПТР. 0,32 ч. N-фенилхлоримида 1-хлор-IV в 15 объемн. ч. *о*-$C_6H_4Cl_2$ нагревают до $\sim 140°$, прибавляют 0,012 ч. бензгидразида, кипятят до конца циклизации, охлаждают, разбавляют гексаном и отфильтровывают II. 2 ч. анилида IV и 25 объемн. ч. $SOCl_2$ кипятят до образования N-фенилхлоримида III, удаляют избыток $SOCl_2$, прибавляют 15 объемн. ч. *о*-$C_6H_4Cl_2$, отгоняют с р-рителем $SOCl_2$ до $\sim 180°$, прибавляют 1 ч. бензгидразида, охлаждают, немного разбавляют $C_6H_6$ и отфильтровывают 3-(антрахинонил-2′)-4,5-дифенил-I. Кипятят 0,3 ч. бензанилида и 1 ч. $SOCl_2$, после окончания р-ции отгоняют избыток $SOCl_2$, прибавляют 3 объемн. ч. *о*-$C_6H_4Cl_2$ и 0,3 ч. гидразида IV, размешивают при 180° до конца конденсации и выделяют 3-(антрахинонил-2′)-4,5-дифенил-I. Аналогично получают 3-(антрахинонил-2′)-4-дифенилил-5-фенил-I, 3-(антрахинонил-2′)-4-фенил-5-(β-нафтил)-I и 3-(5′-нитроантрахинонил-2′)-4,5-дифенил-I. 20 ч. анилида 1-амино-IV, 400 ч. $C_6H_5Cl$ и 11,6 ч. $PCl_5$ постепенно нагревают, размешивают при 100° до растворения, фильтруют, охлаждают, отфильтровывают и промывают петр. эфиром N-фенилхлоримид 1-амино-IV. 12 ч. высушенного хлоримида и 250 ч. сухого перегнанного диоксана нагревают до 80—90°, приливают по каплям 10 ч. $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, размешивают до конца р-ции, охлаждают, отфильтровывают и промывают $CH_3OH$ анилидгидразон 1-амино-IV. 6 ч. этого анилидгидразона, 3,2 ч. N-фенилбензимидилхлорида, 160 ч. *о*-$C_6H_4Cl_2$ и 10 ч. пиридина кипятят, охлаждают, отфильтровывают и промывают *о*-$C_6H_4Cl_2$ и спиртом III (описано крашение хлопковых волокон в кр. цвет). Аналогично получают 3-(1′-амино-4′-нитроантрахинонил-2′)-4,5-дифенил-I (V) и 3-(1′-аминоантрахинонил-2′)-4-(*п*-толил)-5-(β-нафтил)-I. 10 ч. V постепенно вносят в кипящий

р-р 50 ч. $Na_2S$ в 450 ч. воды, кипятят несколько часов, охлаждают и отфильтровывают 3-(1',4'-диаминоантрахинонил-2')-4,5-дифенил-I (VI). 5 ч. **VI** и 50 ч. $C_6H_5NO_2$ размешивают при 130°, прибавляют 5 ч. $C_6H_5COCl$, размешивают при этой т-ре до конца бензоилирования, охлаждают, отфильтровывают и промывают $C_6H_5NO_2$ и спиртом 3-(1'-амино-4'-бензоиламиноантрахинонил-2')-4,5-дифенил-I, окрашивающий из куба в син. цвет.

В. Уфимцев

**6Л237. Способ получения серусодержащих кубовых красителей.** Zerweck Werner, Honold Ernst. Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen. [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 1057266, 29.10.59.—Кубовые красители (КК), содержащие серу, получают нагреванием при $>250°$ с сульфидами щел. металлов 2-аминоантрахинонов (I), замещенных галоидом и (или) сульфогруппой. КК окрашивают хлопковые волокна из темно-кор. куба в оливково-сер. до оливково-кор. цвета. 12 *г* Na-соли 3-сульфо-I, 30 *г* S, 40 *г* кристаллич. $Na_2S$ и 50 *мл* воды размешивают с постепенным повышением т-ры для испарения воды, сплавляют ~12 час. при 280—300°, остаток выщелачивают водой, обрабатывают разб. $H_2SO_4$, сушат и получают КК, окрашивающий в темный оливково-кор. цвет. Аналогично получают КК (указаны заместители в I и цвет окраски хлопковых волокон): 3-хлор, оливково-кор.; 1,3-дибром, оливково-кор.; 1-хлор, оливково-сер.; Na-соль 1-бром-3-сульфо, оливково-коричневый.

В. Уфимцев

**6Л238. Способ получения основных фталоцианиновых красителей.** Bienert Berthold, Baumann Fritz. Verfahren zur Herstellung von basischen Phthalocyaninfarbstoffen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1061010, 17.12.59.—Обработкой фталоцианиновых красителей, содержащих металл (Cu, Co или Ni) и подвижные атомы галоида, алифатич. третичными аминами, содержащими $\geqslant 1$ первичной или вторичной аминогруппы, получают основные фталоцианиновые красители. К 10 ч. Cu-фталоцианина (I фталоцианин) в 100 ч. $HOSO_2Cl$ медленно при 60—70° приливают 21 ч. $SOCl_2$, нагревают 4—5 час. при 112—113° [проба должна растворяться в 10%-ном пиридине и не растворяться в водн. р-ре $(C_2H_5)_2NH$], охлаждают, выливают на лед, отсасывают смесь 3,3'-ди- и 3,3',3''-трисульфохлоридов Cu-I, промывают ледяной водой до нейтр. р-ции, перемешивают 12 час. с 10,72 ч. 1-амино-2-диметиламиноэтана (II) в 38,5 ч. воды, нагревают 1 час при 60°, отфильтровывают, промывают горячей водой и получают краситель, легкорастворимый в разб. $CH_3COOH$ с зеленовато-син. окраской. Аналогично получены (указаны металл-I, исходные продукты для его получения, т-ра хлорсульфонирования в °C, амин и окраска р-ра $CH_3COOH$): Ni-I, —, 117—118, **II**, син. с интенсивно зел. оттенком; динатриевая соль 4,4'-дисульфо-Cu-I, фталевый ангидрид, 4-сульфофталат Na (III), мочевина (IV), 75—80, 1-амино-3-диметиламинопропан (V), син. с красным оттенком; динатриевая соль 3,3'-диаза-4,4'-дисульфо-Cu-I, пиридиндикарбоновая-2,3 к-та **III**, **IV**, 75—80, 1-диэтиламино-4-амино-*н*-пентан (VI), син. с красным оттенком (приведен пример крашения полиакрилонитрилового волокна); динатриевая соль 4,4'-*бис*-(дифенил)-4'',4'''-дисульфо-Cu-I, дифенилдикарбоновая-3,4 к-та, **III**, **IV**, 110, **V**, зел. с синим оттенком; 4,4',4'',4'''-тетрафенил-Cu-I, —, 20, **VI**, зел.; тетранатриевая соль 4,4',4'',4'''-тетрасульфо-Co-I, —, 80—90, **V** или **VI**, син. с зеленым оттенком; Cu-I, дифенилсульфон-3,4-дикарбоксисульфокислота-3', 80, **II**, бирюзово-син.; 4,4',4'',4''',5,5',5'',5'''-октафенил-Cu-I, —, 20, **II**, зел. 10 ч. Cu-I, содержащего 3 или 4 $CH_2Cl$-группы, нагревают 15 час. с водн. р-ром 20 ч. **VI** (1 : 1) при 90—95°, разбавляют водой, осадок отсасывают, промывают водой, растворяют в 1,5 *л* 3%-ной $CH_3COOH$ с добавлением животного угля, отфильтровывают примеси, осаждают щелочью и промывают водой до нейтр. р-ции краситель, дающий в р-ре разб. $CH_3COOH$ син. с зеленым оттенком цвет.

С. Хитрик

**6Л239.** ***Бис*-пиразолоны.** Smith Carl Mayn. *Bis*-pyrazolones. [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2903461, 8.09.59.—Нагреванием 1 моля *бис*-кетоэфира общей ф-лы (I) с 2 молями монозамещ. гидразина получают *бис*-пиразолоны общей ф-лы (II). В ф-лах I и II R = H, низший алкил, бензил, фенил, нафтил, дифенилил или их галоид-, нитро- или (низший алкил)-замещенные; R' — низший алкил; X = O, S или $SO_2$. **II** пригодны в качестве промежуточных продуктов для получения пигментов, напр., путем обработки реагентами, отдающими метиновую группу (этилортоформиатом или $HCONH_2$). 565 *мл* ксилольного р-ра 76,3 *г* 100%-ного дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира (III к-та) [получен окислением 4,4'-диацетилдифенилового эфира (IV) до **III** и обработкой $SOCl_2$] смешивают с 85 *г* ацетоуксусного эфира и 150 *г* смеси воды со льдом, массу выливают при $<10°$ в ~65 *мл* 50%-ного NaOH, поддерживая pH 12, подкисляют конц. HCl до pH 11, размешивают 30 мин. при 10° и 1 час при 20°, затем разделяют слои. К водн. слою прибавляют в течение 1 часа 50 *мл* конц. $NH_4OH$ и 50 *г* $NH_4Cl$, затем сразу 50 *г* $NH_4Cl$, размешивают 16 час. в закупоренной склянке и отфильтровывают 236 *г* *бис*-кетоэфира (V) ф-лы $C_2H_5OOCCH_2OCC_6H_4OC_6H_4COCH_2COOC_2H_5$. **V** получают также конденсацией **IV** с $CO(OC_2H_5)_2$. К 216 *г* **V** прибавляют 87 *г* фенилгидразина, нагревают 2 часа при 100°, твердую массу растирают с $CH_3OH$, промывают $CH_3OH$ до нейтр. р-ции, растворяют в пиридине, фильтруют, горячий р-р разбавляют водой, после стояния отфильтровывают, промывают водой с небольшим кол-вом пиридина, затем $CH_3OH$ и получают 1,1'-дифенил-3,3'-(дифениловый эфир-4,4')-дипиразолон-5,5'. Приведен вариант получения его в среде диоксана в присутствии лед. $CH_3COOH$ и нескольких капель конц. HCl. Описано получение 1,1'-дифенил-3,3'-(дифенилсульфид-4,4')-дипиразолона-5,5' и 1,1'-дифенил-3,3'-(дифенилсульфон-4,4')-дипиразолона-5,5'. В смесь 1500 *г* безводн. $AlCl_3$ и 3500 *мл* высушенного тетрахлорэтана в течение 30—40 мин. при 35—40° приливают смесь 632 *г* дифенилового эфира с 927 *г* $CH_3COCl$, размешивают 2 часа при этой т-ре, выливают в смесь воды со льдом и 250 *мл* конц. HCl, размешивают 15—20 мин., отделяют верхний слой, осторожно смешивают с 2000 *мл* холодной воды, фильтруют через диатомитовый порошок, отделяют органич. слой, промывают 3 раза 1000—1500 *мл* холодной воды и перегонкой в вакууме выделяют **IV**, выход 84,9—86,9%, т. кип. 213—217°/0,3—0,5 *мм*. Аналогично из дифенилсульфида и $CH_3COCl$ получают 4,4'-диацетилдифенилсульфид, т. кип. 215—222°/11 *мм*.

В. Уфимцев

**6Л240. Способ получения красителя черного А для печати.** Anders Wacław, Lisiecki Władysław, Kacprzak Franciszek, Chojnacki Władysław. Sposób wytwarzania czerni drukarskiej A. [Zakłady Przemysłu Barwników «Boruta» Przedsiębiorstwo Państwowe]. Польск. пат. 39864, 30.04.57.—Действием безводн. N-сульфодиэтиланилина (I диэтиланилин) на 4-аминодифениламин получают черный А [4-(сульфамино)-дифениламин], который в виде Na- или K-соли применяют для окрашивания растительных животных и синтетич. волокон в чер. цвет. Окраски с хорошей прочностью к свету, стирке и трению получают на волокне после окисления и запаривания. 250 *г* $HOSO_2Cl$ медленно приливают к 600 *г* нагретого

до 20—25° I, перемешивают 1 час, к полученному N-сульфо-I прибавляют нагретые до 40° 250 *г* 4-аминодифениламина в 400 *г* I, перемешивают, пока смесь не остынет до 20°, нейтрализуют 300 *г* соды в 200 *мл* воды, отделяют водн. слой, очищают активированным углем при 80—85°, фильтруют, оставляют стоять, отделяют черный А и сушат при 50°, выход 220—230 *г* (95% чистого продукта). М. Козлова

**6Л241. Способ получения ароматических аминов производных бензтриазола.** Muzik Ferdinand. Způsob přípravy aromatických aminů odvozených od benzotriazolu. Чехосл. пат. 89014, 15.03.59.—Замыканием триазолового цикла в соответствующих *о*-аминоазокрасителях получены ароматич. амины производные бензтриазола общей ф-лы (I, где R и R′ — одинаковые или различные, незамещ. или замещ. арилы, которые в свою очередь могут содержать азогруппы).

I пригодны в качестве азосоставляющих для синтеза азокрасителей. Диазораствор из 9,3 ч. анилина при 5° сочетают с солянокислым р-ром или суспензией 28 ч. *п*-толуолсульфо-2,4-диаминоанилида (II), подщелачивают 16%-ным $NH_3$, отфильтровывают краситель при 70°, для очистки растворяют в спирте, фильтруют и постепенным разбавлением водой выделяют 5-бензолазо-II, ор. до охряно-жел., т. пл. 200—201° (разл.). 9,55 ч. 5-бензолазо-II замешивают с небольшим кол-вом спирта, прибавляют 45 ч. 10%-ного NaOH и 200 ч. воды, затем 0,45 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ или $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ или их смеси, продувают в течение ~15 мин. при 25° воздух до исчезновения красителя, подкисляют на холоду, нагревают до 80—90° и отфильтровывают 5-амино-6-(*п*-толуолсульфамидо) - 2-фенилбензтриазол, т. пл. 208—212° (испр.), образующий при сочетании с диазотированным анилином или его сульфокислотами темно-кр. азокрасители. Аналогично получены (указаны диазо- и азосоставляющие и I): сульфаниловая к-та, II, 5-амино-6-(*п*-толуолсульфамидо)-2-(*п*-сульфофенил)-бензтриазол; бензидин, салициловая к-та и II, 4-[5″ - амино-6″ - (*п*-толуолсульфамидо) - бензтриазолил-2″]-4′-(3‴-карбокси-4‴ - оксибензолазо) - дифенил; 4,4′-диаминостильбендисульфокислота-2,2′, II, 4,4′-*бис*-[5″-амино-6″-(*п*-толуолсульфамидо) - бензтриазолил-2″]-стильбендисульфокислота-2,2′; 4-амино-2-сульфоксаниловая к-та, бензолсульфо-2,4-диаминоанилид, 5-амино-6-бензолсульфамидо - 2-(4′ - амино-3′ - сульфофенил)-бензтриазол (с отщеплением оксалильного остатка при окислении). В. Уфимцев

**6Л242. Метод получения 2-окси-4-ариламинохинолинов.** Ziegler Erich. Verfahren zur Herstellung von 2-oxy-4-arylamino-chinolinen. [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 340510, 15.10.59.—Циклизацией диариламидов малоновой к-ты (I к-та), в обоих ядрах которых могут быть (только не в орто-положении) по совокупности до 3 атомов галоида и (или) низших алкилов, получают соответствующие замещ. 2-окси-4-ариламинохинолина (II 2-оксихинолин), которые являются полупродуктами для синтеза азокрасителей. Р-цию проводят коротким нагреванием (10—20 мин.) диариламидов I при т-ре ⩾ 250° (предпочтительно 270—320°) в присутствии безводн. $AlCl_3$. 6,44 ч. *бис*-(3-хлоранилида) I нагревают 15 мин. при 275° с 5,4 ч. безводн. $AlCl_3$ (масса сильно пенится), охлаждают, массу измельчают, обрабатывают HCl (к-той), осадок отсасывают, растирают в холодном спирте, опять отсасывают, промывают спиртом и получают 4-(3′-хлорфениламино)-7-хлор-II (III), желтоватые ромбики, выход 75%, т. пл. 340—341° (из анилина). 1,2 ч. III нагревают 3 часа в запаянной трубке с 15 ч. конц. HCl и 10 ч. 7%-ной HCl при 200°, охлаждают, подщелачивают $NH_4OH$, отгоняют *м*-хлоранилин паром, осаждают разб. HCl и кристаллизуют из анилина 4-окси-7-хлор-II, пластинки не плавятся < 360°. Аналогично получены дианилид I, выход 79%, и 2,5-дихлоранилид I, выход 83%, т. пл. 255—256° (из диоксана). Последний при гидролизе образует 5,8-дихлор-II, который не плавится < 360°. С. Хитрик

---

**См. также:** Промежуточные продукты синтеза красителей 6Л195

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ И ПРИРОДНЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ГАЛЕНОВЫЕ ПРЕПАРАТЫ И ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ФОРМЫ

Редакторы *Н. А. Медзыховская, М. Я. Старосельская*

**6Л243. Международный конгресс по истории фармации в городе Дубровнике (Югославия).** Minařik Fran. Mednarodni kongres za zgodovino farmacije v Dubrovniku. «Farmac. vestn.», 1960, **11**, № 1-4, 25—32 (словенск.)

**6Л244. Синтетические красители и вопросы токсичности при их применении в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности.** Cunningham R. M. W. Coal tar dyes — their chemical structure in relation to toxiity in foods, drugs and cosmetics. «Australas. J. Pharmacy», 1959, **40**, № 478, 1071—1072, 1075—1076, 1079 (англ.)

**6Л245. Промышленное применение металлорганических соединений.** Harwood J. H. Industrial applications of the metal organic compounds. «Industr. Chemist», 1960, **36**, № 425, 325—330 (англ.).—Обзор. Применение органич. соединений Cu, Ag и Au в фармацевтич. пром-сти и в качестве фунгицидов. Библ. 24 назв. А. Р.

**6Л246. Вопросы и направления современной фармакогнозии.** Runti Carlo. Aspetti ed orientamenti della moderna farmacognosia. «Boll. chim. farmac.», 1960, **99**, № 9, 625—631 (итал.)

**6Л247. Упаковка фармацевтических препаратов под давлением.** Briston J. H. Pressure packaging for pharmaceuticals. «Chem. Prod.», 1960, **23**, № 11, 493—496 (англ.)

**6Л248. Иодистый калий.** Occhialini Enzo. Il potassio joduro. «Corriere farmac.», 1960, **15**, № 9, 218—220 (итал.).—Описаны способы получения KJ по схемам: 1) $Fe_3J_8 + 4K_2CO_3 \rightarrow 8KJ + 4CO_2 + Fe_3O_4$; 2) $6KOH + 3J_2 \rightarrow KJO_3 + 5KJ + 3H_2O$; $KJO_3 + 3C \rightarrow 3CO + KJ$; $KJO_3 + 3H_2O \rightarrow KJ + 3H_2O + 6O$. Приведены свойства KJ, методы анализа и применение в терапии. Библ. 15 назв. А. Гинзбург

**6Л249. Глутаминовая кислота.** Borri Mario. Acido glutammico. «Corriere farmac.», 1960, **15**, № 9, 205—207 (итал.).—Обзор способов получения, свойств, методов анализа и областей применения глутаминовой к-ты. Библ. 12 назв. А. Гинзбург

**6Л250. Рентгеноконтрастные средства на основе йодированных феноксиалифатических кислот. Сообщение 2.** Cassebaum H. Röntgenkontrastmittel auf der Basis jodierter Phenoxyfettsäuren. 2. Mitt. «Pharmazie», 1960, **15**, № 6, 310—316 (нем.).—Исследования показали, что α-(*м*-аминофенокси)-алифатич. к-ты и α-(*м*-оксифенокси)-алифатич. к-ты йодируются с помощью JCl в соединения, содержащие ⩽ 2 атомов йода в молекуле; *м*-оксифеноксиуксусная к-та (I феноксиуксусная к-та) и γ-(*м*-оксифенокси)-масляная к-та (II масляная к-та) йодируются р-ром J в KJ в конц. $NH_3$ в трийодпроизводные. Резорцин-O,O-диалифатич. к-ты и *м*-ацетиламинофеноксиалифатич. к-ты дают с JCl в лед. $CH_3COOH$ дийодпроизводные. Получены следующие соединения (в том числе промежуточные продукты)

(указаны в-во, т. кип. в °С/*мм* Hg или т. пл. в °С): α-(*м*-ацетиламинофенокси)-**II**, 95 (из водн. $CH_3OH$); α-(*м*-йодфенокси)-**II**, 90 (из бензина); йодированная *м*-амино-**I**, 169—170 (из водн. $CH_3OH$); дийод-*м*-ацетиламино-**I**, 204—206 (из водн. $CH_3OH$); монойод-*м*-ацетиламино-**I**, 180—184 (из водн. $CH_3OH$); α-(дийод-*м*-ацетиламинофенокси)-**II**, 164—165 (из водн. $CH_3OH$); трийодрезорцин, 147—148 (из водн. $CH_3OH$); *м*-окси-**I**, 152—154 (из толуола), метиловый эфир, 200—220/12—15; α-(*м*-оксифенокси)-**II**, 96—97 (из бзл.); γ-бутиролактон, 204—208/760; γ-**I**, 64 (из бзн. с т. кип. 100—110°); γ-(*м*-нитрофенокси)-**II**, 114—115 (из бзл.); γ-(*м*-йодфенокси)-**II**, 60—63; γ-(2,4,5-трийодфенокси)-**II**, 145—147; γ-(*м*-оксифенокси)-**II**, 75—80; йодированная *м*-окси-**I** (1—2 атома J в молекуле), 139—141 (из $CH_3OH$); 2,4,6-трийод-3-окси-**I**, 205 (разл.; из $CH_3OH$ или ацетона); модированная α-(*м*-оксифенокси)-**II** (1—2 атома J в молекуле), 138—139 (из бзл.); γ-(2,4,6-трийод-3-оксифенокси)-**II**, 140—141 (из ацетона); дийод-*м*-метокси-**I**, 196 (из $CH_3OH$); дийодрезорцин-О,О-диуксусная к-та, 240—242 (из $CH_3OH$); резорцин-О,О-ди-α-пропионовая к-та, —, 223—225 (из сп.); дийодрезорцин-О,О-ди-α-пропионовая к-та, 228—230 (из лед. $CH_3COOH$); дийодрезорцин-О-уксусная-О′-α-**II**, 224—225 (из $CH_3OH$); 2,4,6-трийод-3-метокси-**I**, 213 (из лед. $CH_3COOH$); N-(*м*-нитрофенил)-аланин, 202—204 (из водн. $CH_3OH$); N-(*м*-аминофенил)-аланин, 185 (разл.; из воды); метиловый эфир кротоновой к-ты, 115—120/760. Предварительно сообщаются некоторые зависимости между строением, токсичностью и контрастностью (при пероральном и внутривенном применении) указанных в-в. Библ. 28 назв. Сообщение 1 см. РЖХим, 1960, № 19, 78378. Ю. Вендельштейн

**6Л251. Новые производные нитрофурана.** Sartori Gianni. Recenti acquisizioni nel campo dei nitrofurani. «Corriere farmac.», 1960, **15**, № 9, 191—192 (итал.).—Даны структурные ф-лы и описаны важнейшие свойства 3 новых производных нитрофурана: 1) нитрофурантоин [N-(5-нитро-2-фурфурилиден)-1-аминогидантоин], т. пл. 258—262°, препарат эффективен при лечении различных инфекций мочевых путей; 2) фуразолидон [N-(5-нитро-2-фурфулиден)-3-аминооксазолидон], т. пл. 255—275° (разл.), дающий хорошие результаты при лечении кишечных инфекций и 3) фурметонол [N-(5-нитро-2-фурфулиден)-3-амино-5- (N′-морфолинилметил)-2-оксазолидон), т. пл. 206°, применяемый для лечения острых инфекций при бронхопневмонии. Библ. 14 назв. А. Гинзбург

**6Л252. Производные пиразола.** Cambi Antonio. Derivati del pirazolo. «Corriere farmac.», 1960, **15**, № 9, 188—190 (итал.).—Описано получение пиразола и его производных; приведены характеристики ряда производных антипирина и пирамидона, их получение, применение и т. д. А. Гинзбург

**6Л253. Синтез сульфаметоксипиридазина.** Чжан Цзинь-тан, Чжан Бин. «Яосюэ тунбао, Yaoxue tongbao», 1959, **7**, № 9, 460—461 (кит.).—Сульфаметоксипиридазин (I) — один из долгодействующих сульфамидных препаратов, т. пл. 182—183°. Приведено описание получения I по схеме: ангидрид глутаконовой к-ты + $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ → 3,6-диоксипиразин (**II**), **II** + $POCl_3$ → 3,6-дихлорпиридазин (**III**), **III** + сульфаниламид → 3-сульфаниламид-6-хлорпиразин (**IV**), **IV** + $CH_3ONa$ → **I**. Чжан Чжи-пик

**6Л254. Хлортиазид, гидрохлортиазид и гидрофлюметиазид — новые лекарственные препараты мочегонного и гипотенсивного действия.** Mašek Otakar. Chlorothiazid, hydrochlorothiazid a hydroflumethiazid: nové léky s močopudným a antihypertonickým účinkem. «Vnitřní lékař.», 1960, 6, № 4, 432—438 (чешск.).—Обзор. Приведены ф-лы, физиологич. действие и дозировки указанных препаратов. З. Смелый

**6Л255. О машинной сушке опия-сырца.** Шевелев В. А., Баньковский А. И., Муравьёва В. И. «Тр. Всес. н.-и. лекарств. и аромат. раст.», 1959, вып. 11, 351—353.—На основе лабор. и производственных опытов предложен метод сушки опия-сырца (ОС) на вакуум-вальцевой сушилке; давление пара, обогревающего вальцы, 0,5—1 *атм*, обогревающего корпус, 3—4 *атм*, давление в камере 0,7—0,75 *атм*, т-ра в камере 60—70°. ОС насосом подается в дозирующий автомат, откуда самотеком попадает на вальцы. Время сушки (до содержания влаги < 4%) 20 сек. (один оборот вальцов). Производительность установки 30 *кг* ОС в 1 час. Сохранность морфина при машинной сушке 5 *т* ОС 99,43% (при сушке на солнце, а затем в огневой сушилке 87%). Для обслуживания установки требуется лишь небольшое число рабочих, непосредственно не соприкасающихся с ОС. А. Вавилова

**6Л256. Разработка экономичного способа производства концентрата витамина А из жира печени рыб. X. Адсорбция слабокислой глиной.** Higashi Hideo, Kaneko Tokugoro, Sugii Kisaburo, Yamakawa Takeshige, Iseki Shigeo. «Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish.», 1959, **25**, № 3, 196—203 (японск.; рез. англ.).—Обсуждено применение глины, кислые свойства которой ослаблены $NH_3$, мочевиной или NaOH, для очистки концентрата витамина А. Экспериментально показано, что при ослаблении кислых свойств глины $NH_3$ или мочевиной константы ее адсорбирующей активности не могут быть определенными. При ослаблении 3,5%-ным р-ром NaOH при 150° в соотношении 20 : 1 получают устойчивые константы активности, и уничтожается запах рыбы и темный цвет. Концентрат витамина А отделяют от глины на хроматографич. колонне. Земля Kanuma (род глины, применяемый в садоводстве), ослабленная добавкой KOH, также эффективна при очистке концентрата. Часть IX см. РЖХим, 1960, № 22, 90205. Г. Мелешкина

**6Л257. Выделение витамина $B_{12}$ из остатка от ферментации ауреомицина.** Mihăilescu Gh., Laufmann R. Izolarea vitaminei $B_{12}$ din fermentaţiile de aureomicină. «Farmacia (RPR)», 1960, **8**, № 3, 265—270 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.).—Метод очистки концентрата витамина $B_{12}$ (**I**) заключается в следующем: **I** экстрагируют $C_4H_9OH$, повторно экстрагируют фенолом и $C_4H_9OH$, хроматографируют на $Al_2O_3$, очищают на ионообменниках и кристаллизуют. Метод легко выполним, воспроизводим, не требует сложной аппаратуры и реактивов. Физ.-хим. и микробиологич. колич. определение кристаллич. **I** дало сходные результаты. Из резюме авторов

**6Л258. Производство сухого дрожжевого концентрата витамина $D_2$.** Скирстымонский А. И. «Спирт. пром-сть», 1960, № 6, 28—30.—Описан технологич. процесс произ-ва указанного концентрата из отработавших дрожжей — сахаромицетов, остающихся в бражке з-дов, перерабатывающих патоку. Дрожжевое молоко облучают УФ-светом для превращения эргостерина в витамин $D_2$, а затем высушивают на вальцевой сушилке. Проверка биологич. активности концентрата на животных и птицах дала положительные результаты. Сконструирован аппарат (описание и схема приведены) для промышленного произ-ва сухого дрожжевого концентрата с содержанием ⩾20 000 ед. витамина $D_2$ в 1 *г* концентрата. А. Вавилова

**6Л259. Рутин.** Borri Mario. La rutina. «Corriere farmac.», 1960, **15**, № 9, 210—211 (итал.).—Обзор. Библ. 17 назв.

**6Л260. Изучение возможности применения гидролизатов соевой муки в качестве компонентов питательных сред.** Якимов П. А., Евстратова К. И. «Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та», 1960, вып. 9, 54—58

**6Л261. К вопросу использования гидролизатов древесины взамен глюкозы в производстве антибиотиков.** Круссер О. В., Якимов П. А., Короткова Н. П. «Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та», 1960, вып. 9, 93—98

6Л262. **Способ приготовления жмыховых экстрактов для производства антибиотиков.** Якимов П. А., Круссер О. В., Малышкина М. А., Михина А. С., Качкина Р. И. «Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та», 1960, вып. 9, 12—18

6Л263. **Изыскание условий рационального использования жмыхов в производстве антибиотиков.** Якимов П. А., Круссер О. В., Малышкина М. А., Михина А. С., Качкина Р. И. «Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та», 1960, вып. 9, 3—11

6Л264. **Упрощения в биохимических анализах при технологическом контроле производства антибиотиков.** Катанская Г. А. «Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та», 1960, вып. 9, 197—210

6Л265. **Химический состав солодово-росткового экстракта, применяемого для ферментационных сред при получении пенициллина.** Андреева С. М. «Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та», 1960, вып. 9, 47—53

6Л266. **Применение солодово-росткового экстракта в производстве пенициллина.** Андреева С. М. «Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та», 1960, вып. 9, 37—46

6Л267. **Применение экстрактов из жмыхов при биосинтезе пенициллина.** Якимов П. А., Круссер О. В., Малышкина М. А., Михина А. С., Качкина Р. И. «Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та», 1960, вып. 9, 24—29

6Л268. **Повышение эффективности использования соевой муки в производстве стрептомицина.** Круссер О. В., Якимов П. А., Алексеева О. Н. «Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та», 1960, вып. 9, 59—65

6Л269. **Испытание жмыховых экстрактов при биосинтезе стрептомицина.** Якимов П. А., Круссер О. В., Малышкина М. А., Михина А. С., Качкина Р. И. «Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та», 1960, вып. 9, 19—23

6Л270. **Производство биомицина на Немешаевском заводе кормовых антибиотиков.** Танченко И. М., Савченко Н. Я., Семерня В. М. «Спирт. пром-сть», 1960, № 5, 24—28.—В состав изготовляемого препарата БКВ [биомицин (I) кормовой витаминизированный] входят: I ~50 *мг/л* витамин $B_{12}$, белок 42—48%, сахар 6—8%, жиры 9—12%, влага 6—8%. Произ-во БКВ осуществляют глубинной ферментацией культуры грибы *Actinomyces aureofaciens.* Приведены описание и схема технологич. процесса получения БКВ и экономич. показатели произ-ва. Указано, что применение БКВ в кол-ве 20 *г* чистого I на 1 *т* кормов увеличивает привес свиней до 20%, уменьшает падёж поросят в 4—6 раз; увеличивает привес птиц на 10—15%, на 99% сохраняет поголовье и увеличивает яйценоскость птиц. А. Вавилова

6Л271. **Изучение условий использования хлопкового экстракта в производстве хлортетрациклина.** Круссер С. В., Якимов П. А., Парфенова А. И., Каракишишева Т. И., Слотина В. А. «Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та», 1960, вып. 9, 30—36

6Л272. **Технология получения тетрациклина. II. Выделение тетрациклина из нативного раствора осаждением ионами металла.** Unterman W., Chiriac Const. Contributii la tehnologia tetraciclinei. «Rev. chim. (RPR)», 1960, **11**, № 2, 107—108 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Приведен способ осаждения тетрациклина (I) из нативного р-ра ионами $Ba^{2+}$ в щел. среде. Выход комплексной соли 78%, причем конц-ия I в комплексе колеблется в пределах 230—410 *ед/мг.* Рассмотрен механизм образования металлич. комплексов I. Из резюме авторов

6Л273. **Влияние температуры на экстракцию шиповника в диффузионной батарее.** Fiala Zdeněk. Vliv teploty při extrakci šípků v difúzní baterii. «Průmysl potravin», 1960, **11**, № 7, 364—368 (чешск.)

6Л274. **Некоторые вопросы механизации и автоматизации производства полиомиелитной вакцины.** Селецкий М. А., Метревели Л. И., Поторжинский И. В. «Тр. Моск. н.-и. ин-та препаратов против полиомиелита», 1959, **1**, 132—138.—Подробно описаны хим. методы промывки стеклянной посуды, установка для стерилизации воздуха в производственных помещениях, установка для трипсинизации почечной ткани, а также автомат для маркировки и укладки ампул в коробки. А. В.

6Л275. **Старение лекарственных препаратов.** Schneider Georg. Das Altern von Drogen. «Kosmet.-Parfum-Drogen Rundschau», 1960, **7**, № 7-8, 103—105 (нем.; рез. франц., англ.).—Обсуждены процессы старения лекарственных препаратов, содержащих эфирные масла, ферменты, горечи или глюкозиды. Р. А.

6Л276. **Фармацевтическое применение соединений включения. V. Аддукты мочевины с неионными поверхностноактивными веществами.** Mima Hiroyuki. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, **79**, № 7, 857—863 (японск.; рез. англ.).—Приготовлены смеси мочевины с различными неионными поверхностноактивными в-вами (ПАВ), и методом дифракции с применением рентгеновских лучей исследованы полученные аддукты. Найдено, что алкильные эфиры и эфиры полиоксиэтилена образуют соединения включения подобно жирным к-там и полиоксиэтилену, в то время как алкилат сорбитана и алкиларильные эфиры полиоксиэтилена не образуют соединений включения вследствие того, что размеры колец сорбитана и бензола больше канала решетки, диаметр которого равен 5 А, что может быть применено для разделения или фракционирования ПАВ. Для приготовления аддукта с мочевиной удобно растворять 2 компонента в р-рителе и упаривать р-р досуха. Если р-ритель не применяют, аддукт можно легко приготовить с жидким или твердым ПАВ (в последнем случае при нагревании). Сообщение IV см. РЖХим, 1960, № 24, 97696. Из резюме автора

6Л277. **Пленки на поверхности раздела бензола и растворов солей арабиновой кислоты.** Shotton E., Wibberley K. Interfacial films between benzene and solutions of salts of arabic acid. «J. Pharmacy and Pharmacol.», 1959, **11**, Suppl., 120—126 (англ.).—С целью нахождения оптим. условий приготовления эмульсий определяют поверхностное натяжение (ПН) пленок на поверхности раздела бензола и р-ров очищ. и неочищ. камеди арабиновой к-ты, арабатов Ca и Mg. Обнаружено, что ПН их одинаково. С 1%-ными (вес/объем) и более конц. р-рами ПН быстро уменьшается в течение ~8 час., а затем скорость уменьшения заметно падает. За 96 час. равновесие еще не достигается, 0,01%-ные (вес/объем) р-ры очень мало влияют на ПН. Кривые зависимости ПН от времени показывают, что pH р-ра или валентность катиона не оказывает существенного влияния на ориентацию молекул на поверхности раздела. Предполагают, что образовавшаяся вязкая, постепенно утолщающаяся пленка представляет собой прочный полимолекулярный слой, обладающий некоторыми свойствами эластичного твердого в-ва. Фармацевтич. эмульсии с указанными в-вами могут быть приготовлены всего за несколько минут, в том случае, когда системы бензол — 35%-ный р-р камеди имеют ПН ~20 *дн/см.* Таким образом, образование эмульсии не зависит от низкого ПН пленки на границе раздела фаз. Библ. 11 назв. В. Ингерман

6Л278. **Применение радиоактивных изотопов в фармацевтической промышленности.** Campiglio A. Impiego degli isotopi radioattivi in tecnica farmaceutica. «Farmaco. Ed. prat.», 1960, **15**, № 7, 438—444 (итал.).—Путем прибавления радиоактивных изотопов (РИ), напр. $Na^{24}$, $J^{131}$, $P^{32}$, к таблеткам, суппозиториям и другим контролируют влияние различных наполнителей на скорость всасывания препаратов через стенки желудка и кишечника, а также через слизистую оболочку рта. Установлено, что водорастворимые препараты всасываются быстрее, если они изготовлены на жиро-

растворимой основе (напр., масло-какао). Приведены таблицы результатов опытов. Библ. 7 назв.

А. Гинзбург

**6Л279. Синтетические подслащивающие вещества: нитроанилины.** Grendene Renato. Edulcoranti di sintesi: le nitroaniline. «Corriere farmac.», 1960, **15**, № 9, 171—172 (итал.).—Производные нитроаналина, в которых свободная $NH_2$-группа находится в мета-положении к $NO_2$-группе, имеют сладкий вкус и могут с успехом применяться для подслащивания медикаментов. Наиболее важным является *н*-пропиловый эфир 2-амино-4-нитробензола, который в 10 раз слаще сахарина и в то же время безвреден (дозы, вызывающие побочные явления, значительно выше тех, которые необходимы для подслащивания). Приведена таблица зависимости сладости продукта от заместителей.

А. Гинзбург

**6Л280. Применение силиконов в дерматологии.** Acuto G. I siliconi principi attivi di interesse dermofarmaceutico. «Boll. chim. farmac.» 1960, **99**, № 3, 136—145 (исп.).—Перечислены основные физ.-хим. свойства, состав и виды силиконов, а также освещены проблемы сырья, получения, преимуществ перед известными смазывающими в-вами и применения в дерматологии в виде крема Barrieera для смазывания рук, а также в косметике (зубные пасты, порошки, аэрозоли, лосьоны и т. д.).

В. Ингерман

**6Л281. Новые представления о составе геля эфедрина.** Saski Witold. A new concept of ephedrine gel formulation. «Drug Standards», 1960, **28**, № 3, 79—82 (англ.).—Найдено, что высокомолекулярный карбоксивиниловый полимер карбопол 934 может быть использован для замены трагаканта при приготовлении гелей, содержащих эфедрин. Эфедрин-основание в составе геля, кроме лечебного эффекта, также нейтрализует карбопол 934 (pH 3), в результате чего образуется устойчивый гель, не подвергающийся окислительному разложению под действием солнечного света, что наблюдается в гелях с трагакантом. Предложен состав геля и методика его приготовления.

М. Фишкис

**6Л282. Деминерализованная вода.** Dauv-Pedersen Erik. Demineraliseret vand. «Arch. pharmaci og chemi», 1960, **67**, № 20, 976—978 (датск.; рез. англ.).—Приведены описание установки для деминерализации воды, а также результаты опытов по определению биологич. качества и электропроводности деминерализованной воды.

Из резюме автора

**6Л283. Исследование устойчивости и разложения растворов лекарственных препаратов. IV. Влияние диэлектрической постоянной на устойчивость барбитуратов в водно-спиртовых смесях. V. Стабилизация барбитуратов в водных растворах полиспиртов и сахаров.** Ikeda Ken. Studies on decomposition and stabilization of drugs in solution. IV. Effect of dielectric constant on the stabilization of barbiturate in alcohol-water mixtures. V. Stabilization of barbiturate in aqueous solution of polyalcohols and sugars. «Chem. and Pharmas. Bull.» 1960, **8**, № 6, 504—509, 510—513 (англ.).—*IV*. Проведено щел. разложение гексенала (I) в смесях вода-$CH_3OH$ и вода-$C_2H_5OH$. Обнаружено, что в обеих смесях энергия активации увеличивается в то время, как диэлектрич. постоянная (ДП) уменьшается. Вычисленное по ур-ниям (в статье приведены) отношение между логарифмом скорости р-ции (при силе ионов, равной 0) и обратной величиной ДП было отрицательным. Сделан вывод, что устойчивость барбитуратов при добавлении $CH_3OH$ и $C_2H_5OH$ вызвана уменьшением ДП. Библ. 17 назв.

*V*. На примере I показано, что полиспирты и сахара, особенно глюкоза, задерживают р-цию щел. разложения барбитуратов, что нельзя объяснить уменьшением ДП, как в случае стабилизации спиртами. Это замедление разложения может быть приписано связыванию ионов OH щел. металлов в комплекс. Заметное уменьшение скорости р-ции при добавлении глюкозы может быть вызвано значительно большей величиной p*K*. За границей I известен под названием метилгексабитал и гексабарбитал. Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 3, 10434.

М. Фишкис

**6Л284. Неустойчивость малеата эргоновина при испытании на ускоренное хранение.** Moore Willis E. Ergonovine maleate instability by accelerated storage tests. «Drug Standards», 1959, **27**, № 6, 187—193 (англ.)—Исследована относительная устойчивость малеата эргоновина (I) на ускоренное хранение при т-рах 5—70° в р-рах, приготовленных по рецептурам Американской фармакопеи XУ (АФ) и Британской фармакопеи 1958 г. (БФ). Ампульные р-ры, приготовленные согласно АФ и БФ, содержащие I в кол-ве по 0,014 *мг/мл*, выдерживались одинаковое время при 70, 60, 50, 40, 26,5—30 и 5° и периодич. определении значения pH и содержания I. Найдено, что р-ры, приготовленные по БФ, более устойчивы при $> 40°$ и менее устойчивы при $< 40°$, чем р-ры АФ. Потери I при длительном хранении (1 год, 5°) р-ров БФ выше и составляют 10%. Исследована зависимость видимой константы скорости от т-ры в свете ур-ния Аррениуса: полученные данные позволяют предсказать устойчивость I лишь качественно, если механизм р-ции не изменяется в пределах рассматриваемой т-ры. Приведены графики и таблицы.

К. Смирнов

**6Л285. Приготовление стерильного и стойкого раствора дикаина для перидуральной анестезии.** Мартынова В. А., Александров М. С. «Аптечн. дело», 1960, 9, № 4, 46—51 (рез. англ.).—Разработан способ изготовления стерильного 0,3%-ного изотонич. р-ра дикаина (диметиламиноэтиловый эфир *п*-бутиламинобензойной к-ты, I). Об устойчивости р-ра судят по снижению его pH вследствие гидролиза I с образованием *п*-бутиламинобензойной к-ты. Для повышения стойкости р-ра I при стерилизации на 1 *л* 0,3%-ного р-ра I добавляют 10 *мл* 0,1 н. HCl. Из экспериментально полученных данных следует, что стабилизированные р-ры были устойчивы до и после стерилизации текучим паром и паром под давлением; р-ры I с pH 3,5—3,6 были стойки даже при нагревании при 125° в течение 15 мин. После 3- месячного хранения эти р-ры имели такое же значение pH, что и свежеприготовленные. Клинич. испытания показали, что получение р-ров I по предложенному способу не снижает их анестезирующей активности.

А. Вавилова

**6Л286. Получение инъекционных растворов витамина С (аскорбината Na).** Beccuti E. Sulla preparazione di soluzioni iniettabili da vitamina C (ascorbato di sodio). «Giorn. batteriol. virol. ed immunol.», 1960, **53**, № 1-2, 51—55 (итал.).—Ввиду неустойчивости водн. р-ров витамина С (I) под влиянием различных факторов ($O_2$, т-ры, света, конц-ии и pH р-ров, присутствия тяжелых металлов, особенно Cu и др.) к этим р-рам прибавляют стабилизаторы. Исследование многочисленных литературных и эксперим. данных показало, что устойчивые р-ры витамина С (I) получают при применении в качестве стабилизатора 1‰ этилендиаминтетрацетата Na и 2‰ $Na_2SO_3$. Растворение и ампулирование проводят в атмосфере $N_2$. Такие ампулы сохраняют устойчивость в течение 16 месяцев. Библ. 27 назв.

А. Гинзбург

**6Л287. Стабилизация водного раствора глюконата кальция и Na-соли аскорбиновой кислоты.** Beccuti E. Stabilizzazione del calcio gluconato e dell ascorbato di sodio associati in soluzione acquoso. «Giorn. batteriol. virol. ed immunol.», 1960, **53**, № 1-2, 56—60 (итал.).—Для получения устойчивого ампульного р-ра, содержащего 10% глюконата Ca (I) и 2% аскорбиновой к-ты (II), р-р I предварительно стерилизуют при 112° (3 раза по 30 мин.; через 24 часа), охлаждают до 20°, прибавляют 0,35‰ р-ра $Na_2S_2O_4$ и 0,45‰ сульфоксилата $CH_2O$. Затем прибавляют требуемое кол-во II в неболь-

шом кол-ве воды, содержащей 1‰ этилендиаминтетраацетата Na, и подщелачивают р-ром $NaHCO_3$ до pH 5,8. Фильтрацию и ампулирование проводят в токе $N_2$.

А. Гинзбург

6Л288. **Приготовление и консервирование глазных капель.** Runti Carlo. Preparazione e conservazione dei colliri. «Boll. chim. farmac.», 1960, 99, № 6, 376—432 (итал.).—Обзор. Библ. 326 назв. А. В.

6Л289. **Физико-химическое исследование глазных капель. I.** Rektořík Z., Rybáček L., Zajíček R. Fyzikálně chemické poznatky z výzkumu kolyrií. I. «Českosl. farmac.», 1960, 9, № 5, 232—234 (чешск.; рез. русск., англ., нем.).—По депрессии т-ры замерзания (модифицированный криоскоп Бекмана) исследована изотоничность фосфатных и боратных буферных р-ров, применяемых для получения изотоническо-эвгидрич. р-ров глазных капель (борной к-ты и $ZnSO_4$). А. В.

6Л290. **Исследование устойчивости сухих препаратов. VI. Связь между внешним видом и устойчивостью солей тиамина в порошковых лекарственных препаратах.** Yamamoto Ryuichi, Takahashi Tetsuya. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, 79, № 4, 419—422 (японск.; рез. англ.).—Исследована связь между видимыми изменениями различных солей тиамина (I) при абсорбции влаги и устойчивостью порошковых препаратов этих солей. Дихлоргидрат, динитрат, мононитрат и нафталиндисульфонат I смешивали с лактозой, сахарозой или пантотенатом Ca и полученные препараты хранили в условиях различной влажности. I окисляли газообразным BrCN или $NH_3$; о состоянии соли I в препарате судили по флуоресценции получаемого тиохрома. Пока соль I сохраняет кристаллич. форму, она устойчива; диффузия I с абсорбируемой влагой и его растворение ведет к снижению устойчивости препарата. В препаратах с пантотенатом Ca моносоль I, образовавшаяся при абсорбции влаги и последующей нейтр-ции, нерастворима и устойчива в случае динитрата I, а в случае нафталиндисульфоната — неустойчива. Сообщение V см. РЖХим, 1961, 3Л191.

Из резюме авторов

6Л291. **Эмульсионная мазевая основа, содержащая соединения алюминия.** Истомина И. А. В сб. «Новые лекарств. растения Сибири, их лечебн. препараты и применение». Вып. 5. Томск, Томский ун-т, 1959, 76—81.—Получены устойчивые эмульсии с содержанием стеарата и пальмитата Al $< 5—10\%$ путем введения в систему неорганич. препарата Al (смесь гидрата окиси и оксисульфосоли Al) в виде пленок, получаемых на специально сконструированном аппарате. Найдено, что неорганич. препарат Al является стабилизатором эмульсий типа масло-вода, причем для получения эмульсий маслообразной консистенции применяют препарат Al, содержащий 87% воды. Предложены 3 варианта прописи эмульсионных мазевых основ и указано, что эти основы могут храниться без изменений при т-рах от —16 до 40°; эмульгирующие свойства этих основ близки к свиному жиру, но несколько ниже, чем у ланолина и нафталина. Указанные основы не влияют отрицательно на кожу и нетоксичны. А. Вавилова

6Л292. **Водорастворимые мазевые основы из ряда сложных эмульгаторов, содержащих гидрофильные коллоиды и цетиловый спирт. II. Совместимость с лекарственными препаратами, применяемыми в дерматологии, и возможность выделения из мазей введенных в них препаратов.** Gruntová Z., Zathurecký L., Somoskeöy G. Vodou zmytel'né mast'ové základy z komplexných emulgentov obsahujúcich hydrofilné koloidy a cetylalkoholy. II. Znášanlivost' s liečivami, používanými v dermatológii a schopnost' uvol'ňovat' do nich spracované liečiva. «Českosl. farmac.», 1960, 9, № 6, 282—286 (словацк.; рез. русск., англ., нем.).—Сообщение I см. РЖХим, 1961, 3Л164. А. В.

6Л293. **К вопросу об определении распадаемости и механической прочности таблеток. Материалы к IX изданию Государственной фармакопеи СССР.** Благовидова Ю. А., Люкшенков А. Г. «Мед. пром-сть СССР», 1960, № 9, 15—23.—Обзор методов определения механич. прочности и распадаемости таблеток, а также краткий перечень приборов, описанных в отечественной и зарубежной литературе; рекомендованы наиболее объективные методы испытания таблеток для внедрения в практику. Указано, что в новое издание Государственной фармакопеи СССР необходимо включить приборы, позволяющие объективно оценить распадаемость и механич. прочность таблеток.

А. Вавилова

6Л294. **Изменение таблеток при длительном хранении. Причины изменений и методы контроля. Консерванты.** Cambi Antonio. Supposte medicamentose alterate. Cause dell'alterazione e metodi di controllo. Conservanti. «Corriere farmac.», 1960, 15, № 9, 184—185 (итал.).—Приведен обзор причин, оказывающих влияние на устойчивость таблеток при хранении. Разработан метод контроля качества таблеток. Установлено, что наиболее устойчивы таблетки, в которых в качестве консерванта применяют эфиры *n*-оксибензойной к-ты; напр., смесь этилового, пропилового и бутилового эфиров в различных соотношениях.

А. Гинзбург

6Л295. **Получение ментоловых таблеток.** Махкамов С. М., Уманский З. М. «Тр. Ташкентск. фармацевт. ин-та», 1960, 2, 179—183.—Разработаны рецептура и метод изготовления ментоловых таблеток по прописям: ментола (I) 0,02 (0,03), сахара 0,72 (0,75). Колич. определение I проводили колориметрич. методом, основанным на возникновении стойкого розового окрашивания при взаимодействии спирт. р-ра ментола с ванилинсерной к-той. Указано, что ментоловые таблетки являются удобным, портативным и весьма стойким спазмолитич. средством (не разрушались в течение 2 месяцев даже при хранении в кармане); считают необходимым организовать серийный выпуск ментоловых таблеток, и статью об этом препарате поместить в ГФ IX СССР. А. Вавилова

6Л296. **Стерилизация фармацевтических препаратов и больничного оборудования ионизирующим облучением.** Artandi Ch., Winkle W. Van. Sterilization of pharmaceuticals and hospital supplies by ionizing radiation. «Large Radiat. Sources. Ind. Vol. 2» Vienna, 1960, 249—259. Discuss., 259—260 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Ионизирующим облучением стерилизуют препараты, разлагающиеся или быстро вступающие в р-цию при нагревании. Дозы облучения должны быть безвредны для облучаемых продуктов. Преимущество стерилизации облучением: возможность стерилизации продуктов в конечной упаковке и использования для упаковки более удобных и дешевых материалов (пластмасс), а также возможность стерилизации продуктов при непрерывном процессе их произ-ва. А. Вавилова

6Л297. **Способ сохранения высоких концентраций активного хлора в растворах, содержащих хлорамин и спирт.** Chmelař Vladimír, Nosek Jaroslav. Způsob uchování vysoké hodnoty aktivního chlóru v roztocích obsahujících chloramin a lín. «Českosl. hyg.» 1960, 5, № 5, 317—320 (чешск., рез. русск., англ.).—Экспериментально разработан метод приготовления водно-спирт. р-ров хлорамина. Установлено, что для сохранения постоянства конц-ии активного Cl в р-рах необходимо, чтобы р-р содержал определенную конц-ию ионов Ca и хлоральгидрата. Относительная устойчивость конц-ии активного Cl в приготовленных р-рах сохранялась до 700 дней. Из резюме авторов

6Л298. **Определение сопряженных двойных связей как оценка антиоксидантов (применяемых в фармации).** Tukamoto Tyo-taro. The determination of

diene conjugation as an evaluation of antioxidants, «Pharmac. acta helv.», 1960, 35, № 8, 431—441 (англ.).— Библ. 14 назв. А. В.

**6Л299. Количественное определение хлороформа в фармацевтических продуктах методом ИК-спектрофотометрии.** Souder John C., Deluca Patrick. A note on an infrared assay of chloroform in pharmaceutical products. «J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.», 1960, 49, № 4, 255—256 (англ.).—Метод состоит в экстракции $CHCl_3$ при помощи $CS_2$ с последующим определением $CHCl_3$ по поглощению им ИК-спектра при 13,17 μ. Воспроизводимость метода 2,9%. А. Вавилова

**6Л300. Колориметрическое определение фенацетина.** Thilmans Y., Smeyers R. Dosage colorimétrique de la phénacétine. «J. pharmac. Belg.», 1960, **15**, № 3-4, 131—138 (франц.; рез. флам.).—Для сокращения продолжительности колориметрич. определения фенацетина (I) модифицирован способ Бреттон—Маршала: к 300 *мг* I прибавляют 35 *мл* конц. HCl и 115 *мл* воды, кипятят 90 мин. и разбавляют до 1 *л;* 5 *мл* р-ра разбавляют до 100 *мл* (конц-ия I 15 γ/*мл*, кислотность 0,02 н.); 0—4 *мл* этого стандартного р-ра отмеряют в колбы на 50 *мл*, в которые предварительно вводят по 1,5 *г* KCl, прибавляют 0,02 н. HCl до 4 *мл*, прибавляют 1 *мл* 0,5%-ного р-ра $NaNO_2$, через 3 мин. прибавляют 1 *мл* 2,5%-ного р-ра сульфамата $NH_4$, размешивают 3 мин., прибавляют 1 *мл* 0,5%-ного р-ра хлоргидрата N-(1-нафтил)-этилендиамина и нагревают 1 час при 75°. Добавляют 0,02 н. HCl до 50 *мл* и измеряют поглощение при 580 *м*μ. Способ проверен на жаропонижающих препаратах смесей I с ацетилсалициловой к-той, амидофебрином, крахмалом, кофеином, кодеином, эфедрином, папаверином, фениндамином и фенилэфрином и хинином. Аскорбиновая к-та, аневрин и феназон дают очень слабое окрашивание, не препятствующее определению I даже в тех случаях, когда присутствуют в дозах, эквивалентных I. Погрешность определения I ±0,5%; продолжительность определения 5 час. Подробно приведены данные, лежащие в основе описанного способа. Библ. 5 назв.
Ю. Вендельштейн

**6Л301. Разделение щавелевой кислоты и лактона глюкогептоновой кислоты с помощью анионообменника MFD.** Traiter Mojmír. Oddelovanie kyseliny štavelovej a laktónu kyseliny glukoheptónovej pomocou vymieňača aniónov MFD. «Chem. zvesti», 1960, **14**, № 8, 623—625 (словацк.; рез. русск., нем.).—Разработан метод идентификации и колич. определения щавелевой к-ты (I) в инъекционном р-ре глюкогептоновой к-ты хроматографич. разделением этих соединений на среднеосновном анионообменнике MFD чехословацкого произ-ва. Адсорбированную I вымывают 5%-ным р-ром $NH_4OH$ и определяют в элюате осаждением р-ром $CaCl_2$ и после растворения осадка щавелевокислого Ca в $H_2SO_4$ — манганатометрически.
Из резюме автора

**6Л302. Опыт идентификации применяемых в фармации четвертичных соединений азота.** Auterhoff H., Neumann G. Versuche zur Identifizierung pharmazeutisch gebräuchlicher quartärer Stickstoffverbindungen. «Pharmaz. Zentralhalle», 1960, **99**, № 6, 271—274 (нем.).—Четвертичные соединения N делят на 2 группы: инвертные мыла (четвертичные соединения азота с длинными цепями), извлекаемые из водн. р-ров $CHCl_3$ (в-ва группы А) и не экстрагируемые $CHCl_3$ и остающиеся в водн. р-ре соединения с короткими цепями (в-ва группы Б). Для идентификации в-в группы А применяют следующие способы: а) осаждают из водн. р-ров 1,5%-ным р-ром $K_3Fe(CN)_6$; б) к водн. р-рам, подкисленным разб. $H_2SO_4$, прибавляют $CHCl_3$ и 0,1%-ный р-р $KMnO_4$; в присутствии в-в группы А слой $CHCl_3$ окрашивается в интенсивно фиолетовый цвет; в) смесь 0,1 *г* инвертного мыла и 0,5 *г* морфолина или его производного нагревают в автоклаве 2—3 часа при 140°, прибавляют 8 *мл* воды, 1 *мл* 15%-ного р-ра NaOH и экстрагируют эфиром; эфирный экстракт хроматографируют на бумаге, применяя смесь Партриджа и обрызгивая реактивом Драгендорфа; г) инвертные мыла непосредственно хроматографируют на бумаге по способу Холнеса и Стона. В-ва группы Б осаждают из водн. р-ров в виде кристаллич. пикратов или хроматографируют на бумаге неизмененные в-ва (смесь Партриджа и реактив Драгендорфа). Применяют также хроматографирование продуктов гидролиза в-в группы Б: алкиламинов (смесь Партриджа и реактив Драгендорфа) и кислотных компонентов (смесь Партриджа и 0,04%-ный р-р бромфенолового синего или 0,1 н. $KMnO_4$). Приведены значения $R_f$ ряда в-в группы А и их продуктов р-ции с морфолином и его производными; $R_f$ ряда в-в группы Б и их продуктов гидролиза, а также т-ра плавления пикратов в-в группы Б. Библ. 3 назв.
Ю. Вендельштейн

**6Л303. Количественное определение изоникотинилгидразидов.** Franchi G., Pacini C. Determinazione quantitativa degli isonicotinilidrazidoni. «Boll. chim. farmac.», 1960, **99**, № 9, 578—582 (итал.; рез. англ.).—Описано применение объемного метода определения указанного соединения при помощи $H_2SeO_3$ к анализу таблеток. Из резюме авторов

**6Л304. Быстрый хроматографический метод определения барбитуратов.** Ledvina M. Rychlý chromatografický průkaz barbiturátů. «Českosl. farmac.», 1960, **9**, № 7, 333—335 (чешск.; рез. русск., англ., нем.).—Предложен метод разделения барбитуратов на бумаге, пропитанной формамидом; подвижная фаза — хлороформ. Применение системы р-рителей амиловый спирт — р-р $NH_3$ и повышение т-ры до 40° значительно ускоряет проявление и улучшает форму пятен барбитуратов. Длительность анализа 2 часа.
Из резюме автора

**6Л305. Йод в качестве реактива для колориметрического анализа. I. Методы количественного анализа кофеина, колхицина и резерпина.** Gardner John E., Dean Stephen J. Iodine as a colorimetric reagent. I. Assay methods for caffeine, colchicine, and reserpine. «Drug. Standards», 1960, **28**, № 2, 50—52 (англ.).—Описан колориметрич. (электрофотометр Фишера, модель AC) метод колич. определения указанных алкалоидов, основанный на колич. осаждении полностью йодированных алкалоидов кислым водн. р-ром $J_2$-KJ и на растворении полученных солей в ацетоне. Готовят р-ры, содержащие 7,00, 6,00, 5,00, 4,75, 4,50, 4,00 и 3,00 *мг* алкалоидов разбавляя основные р-ры 1%-ной конц-ии дистил. водой [кофеин (I) и колхицин (II)] и 2 н. $CH_3COOH$ [резерпин (III)]. Осаждение проводят в фильтровальных воронках из пористого стекла, применяя 1 *мл* (для I и III) и 3 *мл* (для II) 3 н. р-ра $J_2$. Полученные ацетоновые р-ры солей алкалоидов отвечают закону Ламберта — Бера. Получены следующие значения *E*: для I 0,0916, II 0,0690 и III 0,0358. Метод прост, быстр и сравним с методом титрования. Отклонения от стандарта для I 2,7%, II 5,4% и III 6,9%. В. Ингерман

**6Л306. Новая цветная реакция на героин.** Lerner Melvin. New color test for heroin. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 2, 198 (англ.).—10 капель смеси 12 *мл* конц. $HNO_3$ и 88 *мл* 85%-ной $H_3PO_4$ помещают в 5-*мл* пробирку центрифуги со стеклянной пробкой и добавляют 3,25 *мл* $CHCl_3$, содержащего 0,5% спирта, образец героина (диацетилморфин, I), помещенного на небольшой ватный тампон, вымывают в микроворонке в пробирку небольшим кол-вом $CHCl_3$ (0,05 *мл* $CHCl_3$ достаточно для полного растворения 10 *мг* хлоргидрата I, а 0,05 *мл* — для вымывания). Окраска нижнего слоя (смесь $HNO_3$ и $H_3PO_4$) после 30 сек встряхивания в присутствии I становится все более интенсивной и через 10 мин. является функцией кол-ва I

в образце. 10 γ I дают светло-желтую окраску р-ра, 1 *мг* — коричнево-желтую, а 10 *мг* — темную красно-коричневую окраску. В контрольном опыте получают светло-зеленую окраску. Чувствительность р-ции 10 γ. На испытание не влияют известные р-рители или примеси. Реактив Маркиса, дающий пурпурную окраску с опиумными алкалоидами, и указанное испытание применили для анализа ряда алкалоидов. Установлено, что ни один из испытанных алкалоидов, кроме антипирина, не дает р-ции, сходной с р-цией на I. Алкалоиды, дающие окраску с реактивом Маркиса, не идентифицируются разработанным методом.

В. Ингерман

6Л307. **Спектрографическое исследование в УФ-свете процесса щелочного гидролиза атропина в мягких условиях.** Brustier Vincent, Vincent Daniel, Broussy Georges. Etude spectrographique dans l'ultraviolet de l'hydrolyse alcaline ménagée de l'atropine. «C. r. Acad. sci.», 1960, **251**, № 2, 285—287 (франц.)

6Л308. **Возможность исследования устойчивости апоморфина методом хроматографии на бумаге.** Machovičová F., Mohelská O., Parrák V. Možnosti sledovania stability apomorfínu za použitia papierovej chromatografie. «Českosl. farmac.», 1960, **9**, № 5, 243—246 (словацк.; рез. русск., англ., нем.).—Исследовали влияние pH системы р-рителей на устойчивость апоморфина (I), для чего применяли систему р-рителей: *н*-бутанол — HCOOH — вода (77 : 13 : 10). Образец брали в кол-ве 100—200 γ. I идентифицировали в присутствии продуктов распада (ПР), образующихся при окислении I в нестабилизированных водн. р-рах. I идентифицируют реактивом Драгендорфа (оранжевое пятно). ПР дает зеленое пятно. Значения $R_f$ в системе *н*-бутанол — $CH_3COOH$ — вода (4 : 1 : 5): I 0,65, ПР 0,85. Из инъекционных р-ров I отделяют от стабилизирующих агентов (аскорбиновая к-та, маннит, $Na_2S$) и определяют реактивом бромфеноловым синим, содержащим ионы бората. Маннит и аскорбиновая к-та дают желтые пятна, I — зеленое пятно на синем фоне. Вышеуказанным методом анализируют также окрашенные в желтый цвет инъекционные р-ры хлоргидрата I. Из резюме авторов

6Л309. **Исследование процесса разложения апоморфина колориметрическим и спектрофотометрическим путем.** Parrak V., Mohelská O., Machovicová F. Studie über die colorimetrische und spectrophotometrische Verfolgung der Apomorphinzersetzung. «Pharmazie», 1959, **14**, № 12, 685—689 (нем.).—Изучалось разложение апоморфина (I) с целью исследования продуктов разложения, вызывающих коллапс. Методами спектрофотометрии, колориметрии и хроматографии установлено, что р-р I в 0,1 н. HCl наиболее устойчив [λ(макс.) 272,274 *мμ*; 307 и 234 *мμ*]. В щел. среде I легко окисляется при повышенной т-ре. Разложение хлоргидрата I в водн. р-ре под действием света и $O_2$ воздуха при pH 5 наступает уже через 2 часа, λ(макс.) р-ра 644 *мμ*. Скорость разложения увеличивается с повышением конц-ии I в р-ре. При анализе р-ров I в смесях *н*-бутанол + $CH_3COOH$ + вода (4 : 1 : 5) и *н*-бутанол + HCOOH + вода (77 : 13 : 10) в присутствии стабилизатора (аскорбиновая к-та + маннит) методом хроматографии на бумаге получены значения $R_f$: I 0,65, продукт разложения I 0,85, аскорбиновая к-та 0,4, маннит 0,19. К. Смирнов

6Л310. **Объемный ферриметрический метод количественного определения витамина С. Сообщение I.** Савельева Г. И. «Тр. Пермск. фармацевт. ин-та», 1959, вып. 1, 53—62.—В результате исследований установлено, что при указанном методе определения в качестве индикатора целесообразно применять $NH_4CNS$. В качестве титрованных р-ров при данном методе используют 0,001 и 0,01 н. р-ры $FeCl_3$ в 0,1 н. HCl (к-те), $Fe_2(SO_4)_3$ и железо-аммонийных квасцов в 0,1 н. $H_2SO_4$. Указанные р-ры сохраняют свой титр в течение 12 месяцев. Скорость р-ции прямо зависит от т-ры и обратно — от конц-ии $H^+$. При т-ре 60—100° р-ция между витамином С и солями $Fe^{2+}$ протекает мгновенно, что позволяет легко определить точку эквивалентности. Предложенная методика дает результаты, практически совпадающие с данными йодометрич. и индофенольного методов. Библ. 34 назв. Из выводов авторов

6Л311. **Химические методы определения антибиотиков. IX. Колориметрическое определение окситетрациклина. (I).** Kakemi Kiichiro, Yokota Tsuneko, Nadai Tanekazu. «Якутаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1960, **80**, № 2, 176—180 (японск.; рез. англ.).—К 5 *мл* водн. р-ра окситетрациклина (I) (2—15 γ/*мл*) добавляют 1 *мл* хлористого *n*-нитробензолдиазония (приготовлен добавлением 2 *мл* 15%-ного р-ра NaCN и $CH_3COOH$ к охлажд. льдом р-ру 200 *мл* *n*-нитроанилина, растворенного в 5 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 3 *мл* конц. HCl и встряхиванием). Смесь нагревают при 70° в течение 25 мин.; полученный желтый р-р имеет λ(макс.) при 440 *мμ* и интенсивность его окраски следует закону Бера. При определении I в присутствии тетрациклина рассчитывают разницу $E_{440} — E_{530} \cdot k$, где $k = E_{440}/E_{530}$ тетрациклина. По калибровочной кривой для I находят значение активности, соответствующее вычисленной разнице поглощения. Данные анализа стандартного р-ра I, хранившегося длительное время, хорошо согласуются с данными биологич. определений. Сообщение VIII см. РЖХим, 1960, № 23, 93501.

Из резюме авторов

6Л312. **Количественное определение антибиотиков тетрациклинового ряда при помощи радиальной хроматографии на бумаге.** Novelli G., Superti E., Cattaneo C. Sulla determinazione quantitativa dei prodotti tetraciclinici mediante cromatografia radiale. «Farmaco. Ed. prat.», 1960, **15**, № 8, 483—492 (итал.; рез. англ.).—Описан способ одновременного определения ангидротетрациклина, хлортетрациклина, тетрациклина и их эпимеров в порошковых препаратах и в ферментационной жидкости методом радиальной хроматографии на бумаге в комбинации со спектрофотометрич. исследованием. Приведены результаты испытания смесей неизвестной активности, являющиеся критерием контроля пределов применимости метода. В некоторых опытах выделено неизвестное в-во (названное в-во «X»), значение $R_f$ которого ниже $R_f$ для квадримицина. Библ. 22 назв. Из резюме авторов

6Л313. **Определение хлорамфеникола в различных медицинских препаратах.** Andrey M., Mlle, Mirimanoff A. Dosage du chloramphénicol dans diverses formes médicamenteuses. «Pharmac. acta helv.», 1960, **35**, № 6, 276—283 (франц.).—Для определения хлорамфеникола (I) в капсулах и суппозиториях аргентометрич. путем разработаны следующие методы: содержимое 5 капсул перемешивают, точно взвешивают ($p$), отвешивают кол-во порошка (точно), соответствующее ~1 *г* I ($q$), растирают 1 мин. с 4 *мл* абс. спирта (для отделения от возможных примесей хлоридов), центрифутируют 3 мин. (3000 об/мин), повторяют экстракцию I 4 раза. Экстракты фильтруют через вату, промывают и дополняют до 20 *мл*. Уд. вращение I должно быть от +17,5° до +22,5°; 10 *мл* р-ра выпаривают досуха, сушат 30 мин. при 105°, взвешивают (*г*). Т. пл. 147—150°, продукт должен удовлетворять р-циям идентификации. Смесь ~0,1 *г* I ($s$), 1 *г* соды и 0,5 *г* порошка NaOH нагревают 5 мин., не касаясь пламенем тигля, и 5 мин. в пламени, растворяют в 10 *мл* горячей воды. Смывают 3 раза, подкисляют конц. $HNO_3$, фильтруют, промывают, прибавляют 10 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$, 5 *мл* нитробензола и 5 *мл* р-ра Fe-квасцов и титруют 0,1 н. $NH_4SCN$, до красновато-желтого оттенка. Аналогично проводят контрольное титрование. Содержание I в *г* в 1 капсуле 0,00646·

$\cdot (a - b - a' + b') \cdot r \cdot p/qs5$ ($a$ — *мл* 0,1 н. $AgNO_3$, $b$ — *мл* 0,1 н. $NH_4SCN$, $a'$ и $b'$ — то же в контрольном титровании, $p$, $q$, $r$ и $s$ — см. выше). Способ проверен на искусств. смесях I с NaCl с результатами, колеблющимися от 97,4 до 102%. Для определения I в суппозиториях отвешивают массу из 4 суппозиторий, размешивают с 20 *мл* $C_6H_6$, фильтруют, промывают 4 × 20 *мл* $C_6H_6$, сушат при 103—105° и взвешивают ($q$). На фильтре растворяют в 10 *мл* абс. спирта, промывают абс. спиртом, доводя фильтрат до 20 *мл;* 10 *мл* выпаривают, сушат при 103—105° и взвешивают ($r$). Проверяют качество I, как указано выше, отвешивают ~0,1 *г* ($s$) и поступают далее, как указано при анализе капсул. Содержание I в *г* в суппозитории 0,03230 · $(a - b - a' + b') \cdot r/q \cdot s \cdot 4$. Результаты колеблются в пределах 96,8—102%. Для определения I в помадах, содержащих 0,1—5% I, способ слишком дорог. В этом случае рекомендуется спектрофотометрич. или микробиологич. определение. Библ. 4 назв. Ю. Вендельштейн

6Л314. **Селективное определение лекарственных веществ в смесях с применением хлорной кислоты в неполярных растворителях.** Buda László. Szelektív meghatározások perklórsavval apoláros oldószerekben. «Gyógyszerészet», 1960, 4, № 6, 217—218 (венг.; рез. нем.).—Описаны опыты по подбору р-рителей для избирательного определения отдельных компонентов в сложных лекарственных формах. И. Фомина

6Л315. **Быстрый и точный метод количественного определения йода в чистом препарате и таблетках дийодтирозина.** Супрун П. П. Швидкий і точний метод кількісного визначення йоду в чистому препараті і таблетках дийодтирозину. «Фармацевтичний ж.», 1960, № 4, 26—28 (укр.).—Разработанный аргентометрич. метод колич. определения $J_2$ основан на отщеплении йода в сернокислой среде в присутствии Zn-порошка, связывании $J_2$ азотнокислым р-ром $AgNO_3$ и титровании избытка $AgNO_3$ р-ром $NH_4CNS$. Предложенный метод по точности и скорости определения имеет преимущества перед методом, указанным в технич. условиях на таблетки дийодтирозина (3,5-дийод-4-оксифенилаланин). Одно определение занимает всего 25—30 мин. вместо 6—7 час. по старой методике. Т. Будкевич

6Л316. **Определение аскорбиновой кислоты в интенсивно окрашенных растворах при помощи N-бромсукцинимида.** Evered D. F. Determination of ascorbic acid in highly coloured solutions with N-bromosuccinimide. «Analyst», 1960, 85, № 1012, 515—517 (англ.).—Проводят колич. определение аскорбиновой к-ты (I) в соке черной смородины. К свежеприготовленным р-рам I (0,2 *мг/мл*) в 1%-ной водн. $CH_3COOH$ добавляют 4%-ный (вес/объем) водн. р-р KJ, свободный от йодата, диэтиловый эфир, свободный от перекиси, и титруют р-ром (200 *мг* в 100 *мл* р-ра) N-бромсукцинимида (индикатор $CCl_4$), 1 *мл* которого эквивалентен ~0,02 *мг* I. О конце титрования судят по появлению коричневой окраски верхнего эфирного слоя. Метод дает удовлетворительную точность в пределах опыта. В. Ингерман

6Л317. **Комплексометрическое определение висмута и магния в таблетках препарата бикалин.** Бєліков В. В., Шрайбер М. С., Болотников С. М. Комплексометричне визначення вісмуту та магнію у таблетках препарату бікалін, «Фармацевтичний ж.», 1960, № 4, 10—14 (укр.).—В указанном препарате, применяемом для лечения язвы желудка и двенадцатиперстной кишки, кроме прочих в-в, содержится большое кол-во основного нитрата Bi и основного карбоната Mg. Экспериментально показана возможность колич. определения Bi и Mg комплексометрич. титрованием трилоном Б в сложных смесях при совместном их присутствии. Разработан простой, точный и быстрый метод колич. определения Bi и Mg в таблетках препарата бикалин. Т. Будкевич

6Л318. **Вибрационный насос для стерильных жидкостей.** Řičica J. Vibration pump for sterile liquids. «Folia microbiol.», 1960, 5, № 4, 276—278 (англ.; рез. русск.).—Описание конструкции и действия указанного насоса, применяемого для подачи питательной среды при непрерывном выращивании микроорганизмов в лабор. условиях. А. В.

6Л319. **Способ получения алкильных эфиров производных фосфиновых кислот.** Нисидзава Йосихико, Накагава Масаи. [Сумитомо кагаку котё кабусики кайся]. Японск. пат. 3880; 3881, 18.04.60.—Пат. 3880. O,O-диалкильные эфиры (цианкарбалкоксиалкил)-фосфиновых или тиофосфиновых к-т общей ф-лы $(RO)_2P(=Y)C(R')(CN)COOR''$ (I) (R и R'' — низший алкил, R' — H или алкил, X — галоид, Y = O или S, M — щел. металл), обладающие антигельминтным действием, получают р-цией хлорангидридов O,O-диалкиловых эфиров фосфорной или тиофосфорной к-т общей ф-лы $XP(=Y)(OR)_2$ с щелочно-металлич. соединениями алкильных эфиров циануксусной к-ты или ее производных общей ф-лы $MC(R')(CN)COOR''$. К 6,8 *г* $C_2H_5ONa$ в 150 *мл* сухого толуола прибавляют по каплям в течение 1 часа при 60° 12 *г* $NCCH_2COOC_2H_5$, прибавляют 17,3 *г* $ClPO(OC_2H_5)_2$, перемешивают 16 час., охлаждают, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме остаток перегоняют и получают 11,3 *г* O,O-диэтилового эфира (цианкарбэтоксиметил)-фосфиновой к-ты (II), т. кип. 124—126°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4320. Аналогично из 18,9 *г* $ClPS(OC_2H_5)_2$ получают 13,2 *г* O,O-диэтилового эфира (цианкарбэтоксиметил)-тиофосфиновой к-ты, т. кип. 119—120°/1 *мм*, $n^{18}D$ 1,4799; а из 16 *г* $ClPS(OCH_3)_2$ получают 10,6 *г* O,O-диметилового эфира (цианкарбэтоксиметил)-тиофосфорной к-ты, т. кип. 100—104°/0,5 *мм*, $n^{16}D$ 1,4670. В 150 *мл* сухого $C_6H_6$ вносят 4,6 *г* тонкоизмельченного Na, прибавляют 22,6 *г* $NCCH_2COOC_2H_5$, перемешивают до растворения Na, быстро нагревают до кипения, приливают по каплям 28,9 *г* $ClPO(OCH_3)_2$, перемешивают 10 час. при 80°, охлаждают, разбавляют водой, органич. слой отделяют, сушат $Na_2SO_4$, отгоняют р-ритель и перегонкой выделяют 16,3 *г* O,O-диметилового эфира (цианкарбэтоксиметил)-фосфиновой к-ты (III), т. кип. 119—122°/1,1 *мм*, $n^{26,8}D$ 1,4332. Аналогично из 34,5 *г* $ClPO(OC_2H_5)_2$ и 23 *г* $NCCH(CH_3)COOC_2H_5$ получают 12,6 *г* O,O-диэтилового эфира (α-циан-α-карбэтоксиэтил)-фосфиновой к-ты (IV), т. кип. 130—131°/1,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4341.

Пат. 3881. I получают р-цией триалкилфосфатов общей ф-лы $P(OR)_3$ с алкиловыми эфирами производных α-галоид-α-циануксусной к-ты общей ф-лы $XC(CN)(R')COOR''$ (R и R''— низшие алкилы; R' = H, галоид или алкил; X — галоид). К 8 *г* $P(OC_2H_5)_3$ приливают по каплям 14,8 *г* $Cl(CN)CHCOOC_2H_5$ с повышением т-ры до 80°, перемешивают 1 час при 20° и перегонкой выделяют 22,6 *г* II. Аналогично из 16,2 *г* $Cl(CN)C(CH_3)COOC_2H_5$ получают 20,8 *г* IV. К 25 *г* $P(OCH_3)_3$ в 50 *мл* эфира приливают по каплям 29,6 *г* $Cl(CN)CHCOOC_2H_5$ с повышением т-ры до 40°, размешивают 1 час при 40°, отгоняют эфир и перегонкой в вакууме выделяют 35,6 *г* III. К 33,2 *г* $P(OC_2H_5)_3$ в 50 *мл* $C_6H_6$ приливают по каплям 36,4 *г* $Cl_2(CN)CCOOC_2H_5$ с повышением т-ры до 80°, размешивают 2 часа при 20°, отгоняют $C_6H_6$ и перегонкой в вакууме выделяют 50 *г* O,O-диэтилового эфира (хлорцианкарбэтоксиметил)-фосфиновой к-ты, т. кип. 128—129°/1,8 *мм*, $n^{23}D$ 1,4468. С. Петрова

6Л320. **Способ получения эфиров фосфорной кислоты.** Нисидзава Йосихико, Мидзутани Тосио. [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3883, 18.04.60.—O,O-диалкил-O-виниловые эфиры фосфорной к-ты ф-лы $(RO)_2P(=O)OC(R')=C(R'')R'''$ (I) (R и R' — алкил, R'' — арил, R''' — нитрил или карбалкоксигруппа, обладающие антигельминным действием) получают р-цией триалкилфосфитов ф-лы

$P(OR)_3$ с эфирами или нитрилами β-кетокислот ф-лы $R'COC(X)(R'')R'''$ (X — галоид). К 17,7 *г* $P(OCH_3)_3$ в 30 *мл* $C_6H_6$ приливают по каплям 34 *г* α-бром-α-фенилацетоацетонитрила (II) в 100 *мл* $C_6H_6$, размешивают 5 час. при 80°, отгоняют р-ритель и перегонкой в вакууме выделяют 29,8 *г* I ($R = R' = CH_3$, $R'' = CN$, $R''' = C_6H_5$), т. кип. 153—160°/0,3 *мм*, $n^{26,5}D$ 1,5165. Аналогично получают I (перечислены R, R′, R″, R‴, т. кип. °C/*мм*): $C_2H_5$, $CH_3$, CN, $C_6H_5$, 143—145/0,7 ($n^{26,5}D$ 1,5165); $CH_3$, $CH_3$, $COOC_2H_5$, $C_6H_5$, 147—152/0,35 ($n^{23,5}D$ 1,5070); $C_2H_5$, $CH_3$, $COOC_2H_5$, $C_6H_5$, 152—156/0,3 ($n^{24}D$ 1,4963).

С. Петрова

6Л321. **Способ получения эфиров фосфорной кислоты.** Нисидзава Йосихико, Накагава Масатака. [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. № 1531, 1532, 1.03.60.—Пат. 1531. O,O-диалкил-O-(1-фенил-2-карбалкоксивиниловые) эфиры фосфорной к-ты ф-лы $C_6H_5C(=CHCOOR')OP(Y)(OR)_2$ (I) обладающие антигельминтным действием, получают р-цией хлорангидридов O,O-диалкильных эфиров фосфорной или тиофосфорной к-т ф-лы $XP(=Y)(OR)_2$ (R и R′ — низший алкил, X — галоид, Y = O или S; M — щел. металл) с енолятами алкильных эфиров бензоилуксусной к-ты (II бензоилуксусная к-та) ф-лы $C_6H_5C(OM)=CHCOOR'$. К 6,8 *г* $C_2H_5ONa$ в 150 *мл* сухого $C_6H_6$ приливают по каплям в течение 1 часа при ~30° 19,2 *г* этилового эфира II (III), прибавляют 17,3 *г* $ClPO(OC_2H_5)_2$, нагревают 4 часа при 50—60°, охлаждают, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток перегоняют и получают 29,5 *г* O,O-диэтил-O-(1-фенил-2-карбэтоксивинилового) эфира фосфорной к-ты (IV), т. кип. 151—153°/0,35 *мм*, $n^{23}D$ 1,5138. Аналогично из III и $ClPS(OC_2H_5)_2$ получают O,O-диэтил-O-(1-фенил-2-карбэтоксивиниловый) эфир тиофосфорной к-ты, т. кип. 161°/0,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,5348. В 150 *мл* $C_6H_6$ вносят 2,3 *г* тонкоизмельченного Na, 3,5 *г* $CH_3OH$ и 19,2 *г* III в 50 *мл* $C_6H_6$, после растворения Na прибавляют 16 *г* $ClPS(OCH_3)_2$, перемешивают 5 час. при 80°, разбавляют водой, бензольный слой отделяют, промывают водой, р-ром соды и водой, сушат $Na_2SO_4$, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток перегоняют и получают 30,1 *г* O,O-диметил-O-(1-фенил-2-карбэтоксивинилового) эфира тиофосфорной к-ты, т. кип. 156—159°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5488. Аналогично из III и $ClPO(OCH_3)_2$ получают O,O-диметил-O-(1-фенил-2-карбэтоксивиниловый) эфир фосфорной к-ты (V), т. кип. 149—151°/0,65 *мм*, $n^{24}D$ 1,5259. Пат. 1532. I получают р-цией эфиров α-галоид-II общей ф-лы $C_6H_5COCH(X)COOR'$ с триалкилфосфитами общей ф-лы $P(OR)_3$. К 8 *г* $P(OC_2H_5)_3$ приливают по каплям 13,5 *г* этилового эфира α-бром-II с повышением т-ры до 80°, перемешивают 1 час при 20° и перегонкой выделяют 15,3 *г* IV. Аналогично из 24,8 *г* $P(OCH_3)_3$ в 50 *мл* эфира и 45,3 *г* этилового эфира α-хлор-II получают 51,3 *г* V.

С. Петрова

6Л322. **Получение смешанных алкоголятов-фенолятов алюминия.** Arnold Herbert, Rebling Rolf, Erhardt Albert. Verfahren zur Herstellung von gemischten Alkoholaten-Phenolaten des Aluminiums. [Asta-Werke A.-G. Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 1059000, 26.11.59.—Указанные соединения, активные против анкилостомоза у домашних животных, получают р-цией алифатич. триалкоголята Al с 1—3 молями нитрофенола или -нафтола, напр. 2,4-динитронафтола в среде органич. р-рителя. В кипящий р-р 515 *г* 2,4-динитронафтола-1 в 2000 *мл* сухого $C_6H_6$ вводят при перемешивании р-р 204 *г* изопропилата Al в 750 *мл* сухого $C_6H_6$, кипятят 6 час., горячий р-р фильтруют, осадок промывают $C_6H_6$ и экстрагируют 3 *л* $C_6H_6$ в аппарате Сокслета (20 час.). Экстракт фильтруют, осадок сушат в вакууме и получают 534 *г* (96,7%) изопропилат-*бис*-2,4-динитронафтолата Al.

Ю. Белый

6Л323. **Получение α-ацетиламино-γ-метилмеркаптобутиронитрила.** Ямада Сюнъити, Тихата Итиро. [Танабэ сэйяку кабусики кайся] Японск. пат. 3311, 4.05.59.—Ацилированием α-амино-γ-метилмеркаптобутиронитрила (I) действием хлорангидридов или ангидридов жирных к-т получают ацильные производные I, обладающие противораковым действием. К 6,5 *г* I в 20 *мл* $CH_3COOH$ добавляют по каплям 6,1 *г* $(CH_3CO)_2O$, перемешивают 4 часа при 45—50°, концентрируют в вакууме, к остатку прибавляют небольшое кол-во воды и получают 6 *г* (71%) α-ацетиламино-γ-метилмеркаптобутиронитрила, т. пл. 47—49° (из водн. сп.). К 19 *г* I в р-ре 5,8 *г* NaOH в 80 *мл* воды прибавляют по каплям в течение 2 час. 18,1 *г* хлорацетилхлорида попеременно с р-ром 7,2 *г* NaOH в 100 *мл* воды при т-ре от 0 до −2°, перемешивают 2 часа при ~20°, подкисляют HCl, извлекают этилацетатом, экстракт промывают, сушат, р-ритель отгоняют, остаток обрабатывают водой и получают 19 *г* (63%) α-хлорацетамино-γ-метилмеркаптобутиронитрила (II), т. пл. 60—63° (из водн. $CH_3OH$). 4 *г* II взбалтывают 20 мин. с 100 *мл* $NH_4OH$ при ~20°, концентрируют в вакууме, к остатку прибавляют спирт и получают 2,6 *г* (60%) хлоргидрата α-глициламино-γ-метилмеркаптобутиронитрила, т. пл. 132—135°.

В. Каратаев

6Л324. **Получение L-глутаминовой кислоты и ее солей.** Mareček Vladimír. Způsob výroby kyseliny L-glutamové a jejích solí. Чехосл. пат. 88126, 15.12.59.—Белковый гидролизат, полученный с применением 13—15%-ной HCl добавкой металлич. Sn, нейтрализуют до pH 4,5—7, фильтруют и концентрируют в вакууме до содержания 65—84% сухих в-в. 100 *кг* теплого гидролизата смешивают с 75—100 *кг* конц. HCl, оставляют на несколько суток, фильтруют и осадок нейтрализуют $Na_2CO_3$ до pH 5,5. 100 *кг* осадка растворяют в 30 *л* горячей (70°) воды, фильтруют, фильтрат подкисляют HCl (к-той) до pH 2,5—3,5, добавляют 0,25 объема спирта или 5 вес.% NaCl, оставляют на несколько дней, глутаминовую к-ту отделяют и сушат при 60—65°, выход 13%.

Т. Зварова

6Л325. **Способ получения глутаминовой кислоты для фармацевтических целей из белкового сырья.** Machowski Stanisław, Czerwiński Jan, Wierzbowski Ryszard, Wypych Waldemar, Szczerbiński Jerzy, Józefowicz Wiesław. Sposób otrzymywania farmaceutycznego kwasu glutaminowego z surowców białkowych. [Spółdzielnia Pracy Chemików «Xenon»]. Польск. пат. 42331, 15.09.59.—Отфильтрованный хлоргидрат глутаминовой к-ты (I, II к-та) растворяют в горячей воде, добавляют активированный уголь (АУ), фильтруют сквозь тонкий слой АУ, фильтрат нейтрализуют до pH 2,8—3,0, после чего выделившуюся I отфильтровывают и отделяют от остатка примесей аминокислот и солей тяжелых металлов переводом ее в глутамат K, Na или аммония при pH среды > 6,0; полученный р-р глютамата фильтруют через слой АУ, фильтрат подкисляют до изоэлектрич. точки I, после чего выделенную I отфильтровывают, промывают и сушат. Пример. 130 *кг* I, полученного гидролизом казеина или галалита HCl, кристаллизацией гидролизата и отделением выделившейся I от маточных щелоков на фильтрпрессе, растворяют в 70 *л* горячей воды, добавляют 4,5 *кг* АУ и через 1 час фильтруют сквозь тонкий слой АУ. Фильтрат нейтрализуют 21%-ным р-ром $NH_3$ до pH 2,8, после чего реакционную массу охлаждают и оставляют на 48 час. Выделившуюся технич. II (60 *кг*) отфильтровывают от маточных щелоков и обрабатывают 10%-ной аммиачной водой, до pH среды 6,5, при этом I переходит в р-р, а примеси солей тяжелых металлов выпадают в виде гидратов окислов. Одновременно в осадок выпадают остатки других аминокислот, изоэлектрич. точка которых лежит в пределах pH 6.0. Полученный р-р глютамата аммония фильтруют при 20° от осадка через тонкий слой АУ, фильтрат

подкисляют HCl (не содержащей As) до изоэлектрич. точки II (pH 3,2) и выделенную **II** отфильтровывают, промывают и сушат обычными способами. Получают 30 *кг* II, пригодной для использования в фармацевтич. пром-сти. Т. Будкевич

**6Л326. Извлечение L-серина и L-треонина из смесей с другими аминокислотами.** Pravda Zdeněk. Způsob přípravy L-serinu a L-threoninu ze směsí s jinými aminokyselinami. Чехосл. пат. 88345, 15.01.59.—Способ основан на получении смеси L-серина (I) и L-треонина (II) сорбцией на сильнокислых катионитах с последующим их разделением действием ароматич. сульфокислот. 50 *г* волос гидролизуют 16 час. конц. HCl при 120°, гидролизат три раза упаривают досуха, фильтруют с активированным углем и пропускают через колонку с катионитом (F4M), вымывая 0,5 н. $CH_3COOH$. Упариванием элюата получают 15 *г* смеси, **I**, **II**, глутаминовой к-ты и аспарагина, которую пропускают через слабоосновной анионит (MFD) в $CH_3COO$-форме и через слабокислотный катионит (церолит 226) в H-форме и получают 6 *г* смеси **I** и **II**. К смеси добавляют 12 *г* *п*-оксиазобензолсульфокислоты (**III**), растворяют в миним. кол-ве горячей воды, охлаждают до 0°, осадок отделяют, обрабатывают MFD в $CH_3COO$-форме для отделения III и получают 3 *г* **I** и 2 *г* **II**. Т. Зварова

**6Л327. Способ получения производных аминокислот.** Уэда Такэо, Като Тэйбу, Тоёсима Сигэси, Цудзи Тадакадзу, Танака Ко. «Дай Нихон сэйяку кабусики кайся». Японск. пат. 420, 25.01.57.—Производные аминокислот общей ф-лы $(R'HN)_mR(CONHNHZ)_n$ (I) [R — алкил, арил или аралкил; R' — ацил или арилсульфонил; Z — H, ацил или арилсульфонил; *m* и *n* = 1 или 2] получают р-цией производных аминокислот общей ф-лы $(R'HN)_m$-$R(COY)_n$ (Y — эфирный или галоидный остаток функционально измененной карбоксильной группы) с гидразинами или их ацил- или арилсульфонилпроизводными. I обладают антимикробным и, в частности, противотуберкулезным действием. К 1 *мл* 80%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ при 80° приливают по каплям 1,24 *г* диэтилового эфира (ДЭЭ) N$\alpha$-лауроиласпарагиновой к-ты (II к-та) в 2 *мл* спирта, нагревают 5 мин. при 80°, охлаждают и отфильтровывают 1,1 *г* дигидразида **II** (III), т. пл. 197—199°. Аналогично получают (указаны эфир к-ты и т-ра плавления соответствующего гидразида или дигидразида в °С): ДЭЭ $N_\alpha$-лауроилглутаминовой к-ты, 178,5—180; этиловый эфир (ЭЭ) N-лауроилглицина, 159—160 (из $CH_3OH$); ЭЭ N-лауроил-DL-$\alpha$-аминомасляной к-ты, 116—117 (из сп.); ЭЭ N-(4-аминобензоил)-DL-$\alpha$-аминомасляной к-ты, 117—118; ДЭЭ N-(4-ацетилсульфанил)-L-аспарагиновой к-ты, 176—177 (разл.); ДЭЭ N-(4-ацетиламинонафталин-1-сульфонил)-L-аспарагиновой к-ты, 200,5—201,5 (из сп.); ЭЭ N-лауроил-DL-фенилаланина, 134,5—135 (из сп.); метиловый эфир $N^\alpha$, $N^\omega$-дилауроил-L-лизина, 183—184 (из сп.); ДЭЭ N-изоникотиноил-L-аспарагиновой к-ты, 205—206 (разл.); ДЭЭ N-ацетилсалицилоил-L-аспарагиновой к-ты, 199—200 (из 50%-ного сп.); ЭЭ $\alpha$-ацетиламино-DL-фенилуксусной к-ты, 172—173 (из сп.). III получают также приливанием по каплям 1,3 *г* дихлорангидрида **II** в 5 *мл* ацетона при 0° к 1 *мл* 80%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$. 3,22 *г* лауроилгидразина (**IV**) растворяют в 10 *мл* пиридина, охлаждают до 5°, приливают по каплям 3,8 *г* *п*-ацетиламинобензоилхлорида (**V**) в 4 *мл* $C_6H_6$, нагревают 5 мин. при 90°, отгоняют в вакууме р-ритель, остаток обрабатывают 50 *мл* 20%-ной HCl, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и кристаллизацией из 15 *мл* спирта выделяют 6,61 *г* N'-лауроил-$N^2$-(*п*-аминобензоил)-гидразина, т. пл. 194—195°. Аналогично из деканоилгидразина и **V** получают N'-деканоил-$N^2$-(*п*-ацетиламинобензоил)-гидразин, т. пл. 181—183° (из сп.); из **IV** и *п*-бензоиламинобензоилхлорида получают N'-лауроил-$N^2$-(*п*-бензоиламинобензоил)-гидразин, т. пл. 216—217° (из сп.). С. Петрова

**6Л328. Способ получения натриевой соли N-сульфанилил-N' - (*н*-бутилмочевина) - метансульфокислоты.** Арита Дзэнъитиро [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 626, 30.01.60.—Na-соль N-сульфанилин-N' - (*н*-бутилмочевина) - метансульфокислоты ф-лы *п*-$(NaO_3SCH_2NH)C_6H_4SO_2NHCONH(н\text{-}C_4H_9)$ (I) получают р-цией N-сульфанилил-N'-*н*-бутилмочевины (II) с Na-солью оксиметансульфокислоты (III). I является растворимой в воде формой **II**, применяемого при лечении диабета. 271 *г* **II** и 152 *г* **III** (+$H_2O$) суспендируют в 800 *мл* воды, кипятят 8 час. на водяной бане, охлаждают, обрабатывают активированным углем, фильтруют, фильтрат упаривают досуха, остаток промывают небольшим кол-вом абс. спирта и сушат, получают 380 *г* **I**, т. пл. 250—255° (разл.). С. Петрова

**6Л329. Способ получения 4-йодтимола.** Хаяси Эйити. Японск. пат. 624, 30.01.60.—4-йодтимол (I; 3-метил-4-йод-6-изопропилфенол) получают р-цией тимола с $J_2$ в кислотном р-рителе и в присутствии окислителя. **I** пригоден в качестве антигельминтного препарата. 100 ч. тимола растворяют в 400 ч. $CH_3OH$, при 20° прибавляют 84,3 ч. $J_2$ в порошке, затем приливают 32 ч. $KJO_3$ и 36 ч. $H_2SO_4$ в 100 ч. воды, перемешивают 4 часа, выливают в большое кол-во воды, выделившееся масло через несколько минут затвердевает, приливают 100 ч. 10%-ного $NaHSO_3$, перемешивают до исчезновения непрореагировавшего $J_2$, отфильтровывают, сушат и кристаллизуют из лигроина, получают 168 ч. **I**, выход ~91%. 10 ч. тимола растворяют в 30 ч. $CH_3OH$ и 20 ч. лед. $CH_3COOH$, прибавляют 8,43 ч. $J_2$ и 10 ч. 30%-ной $H_2O_2$, перемешивают 3 часа при 30° и аналогично выделяют 16,6 ч. **I**, выход ~90,3%. Аналогично получают **I** с применением в качестве окислителя 36 ч. 5%-ного $NaClO_3$ или к-ты Каро (из 15 ч. $K_2S_2O_8$ и 16,5 ч. конц. $H_2SO_4$). С. П.

**6Л330. Получение *бис*-(аминофенилтио)-пентанов и -гексанов.** Nouveaux *bis* (amidinophénylthio)-pentane et -hexane et leur préparation [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1212070, 22.03.60.—Соединения общей ф-лы *n*-$NH_2(NH{=})CC_6H_4S(CH_2)_nSC_6H_4C$-$({=}NH)NH_2$-*n* (I) (*n* = 5—6) и их соли, обладающие трипаноцидным и антибактериальным действием, получают р-цией 4'-циантиофенола (II) с 1,5-дигалоидпентаном или 1,6-дигалоидгексаном с последующим превращением полученного *бис*-(4'-цианфенилтио)-пентана (III) или -гексана действием HCl или HBr в абс. спирте в *бис*-иминоэфир, а затем действием $NH_3$ в соответствующие амидины, которые выделяют в виде оснований или солей (хлоргидратов, сульфатов, тартратов, малеатов). В закрывающийся стеклянный сосуд емк. 250 *мл* вносят последовательно 20 *г* **III**, 20 *мл* абс. спирта и 80 *мл* $CHCl_3$, охлаждают до 0° и насыщают сухим HCl (газом), сосуд закрывают, взбалтывают 90 час. при ~20°, осадок отделяют, промывают 300 *мл* эфира, сушат при 20°/0,2 *мм* рт. ст. и получают 28,5 *г* хлоргидрата (ХГ) *бис*-(этоксикарбимидо-4'-фенилтио)-1,5-пентана (**IV**). 130 *мл* абс. спирта насыщают в автоклаве при 10° $NH_3$, прибавляют 28,5 *г* **IV** и нагревают 16 час. при 55°, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в смеси 100 *мл* дистил. воды и 8,5 *мл* HCl (*d* 1,19), оставляют на 20 час. на льду, фильтруют, осадок промывают водой, сушат в вакууме, перекристаллизовывают из 100 *мл* абс. спирта и получают 10,2 *г* **I** (*n* = 5), т. пл. 220—225° (разл.). Соединение **III** (т. пл. 124—125°) получают конденсацией 1,5-дибромпентана с **II**, полученным восстановлением 4-цианбензолсульфохлорида. Аналогично получают **I** (*n* = 6), т. пл. 162°. А. Гинзбург

**6Л331. Способ получения L-гексоновых кислот и их солей путем енолизации и восстановления 5-кето-D-**

**гексоновых кислот и их солей.** Сато Каити, Мики Тохэй. [Дзайдан ходзин ияку сигэн кэнкюдзё]. Японск. пат. 2157, 9.04.59.—5-кето-D-гексоновые к-ты или их растворимые в воде соли подвергают енолизации путем прибавления к их водн. р-ру гидроокисей щел. или щел.-зем. металлов до pH 7,8—14 и стояния полученного р-ра в течение 1—200 час. при т-ре от —30 до +30°, после чего образовавшиеся енольные соли указанных к-т восстанавливают при 20° или при нагревании до L-гексоновых к-т или их солей. К 40 *г* 5-кето-D-глюконовой к-ты в 120 *мл* воды приливают по каплям р-р NaOH до pH 7 и растворения, затем 0,1 н. NaOH до pH 8,6, оставляют стоять для енолизации в течение 48 час. при 25°, прибавляют 5 *г* Ni Ренея, восстанавливают при 80°/90 *ати* $H_2$, по окончании поглощения рассчитанного кол-ва $H_2$ фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, сиропообразный остаток обезвоживают абс. $CH_3OH$, отделяют и сушат 40 *г* Na-соли L-идоновой к-ты (I), выход ~100%, $[\alpha]^{20}D$ —2,3° (8%; вода). I пригодна в качестве промежуточного продукта синтеза витамина С. Аналогично из Na-соли 5-кето-D-галактоновой к-ты получают Na-соль L-галактоновой к-ты, выход 95%, $[\alpha]^{\circ}D$ +8,0°. С. Петрова

**6Л332. Получение солей 2-диметиламиноэтилового эфира α-метилбензгидрола, обладающего противогистаминным, седативным и противорвотным действием.** Protiva Miroslav, Jílek Jiří. Způsob přípravy antihistaminově, sedativně. a antiemeticky účinných solí α-methylbenzhydryl-2-dimethylaminoethyletheru. Чехосл. пат. 86516, 15.05.57.—Эфирная связь в $(C_6H_5)_2C(CH_3)OCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (I) легко расщепляется, поэтому высокий выход при получении растворимых солей I получают при применении для нейт-ции слабых органич. к-т или разб. сильных к-т при условии тщательного контроля кислотности в процессе нейтр-ции. 73,5 *г* 80%-ного $NaNH_2$ в 600 *мл* абс. $C_6H_6$ смешивают с 290 *г* α-метилбензгидрола и в течение 30 мин. приливают 500 *мл* 32,5%-ного р-ра 2-диметиламиноэтилхлорида в $C_6H_6$. Перемешивают 30 мин., кипятят 8 час., охлаждают до 10—15°, прибавляют 600 *мл* воды в атмосфере $N_2$. Бензольный р-р упаривают в вакууме и получают 350 *г* остатка, содержащего 80% I, т. кип. 152—154°/1,5 *мм*, пикрат, т. пл. 127—128° (из сп.), йодметилат, т. пл. 227—228° (из сп.). К 280 *г* I в 700 *мл* сухого ацетона прибавляют по каплям при 0° 170 *мл* 20%-ного р-ра HCl в абс. спирте. Затем еще 20 *мл* р-ра HCl до pH = 5, прибавляют 300 *мл* абс. эфира, оставляют на ~16 час., осадок отделяют, промывают и получают хлоргидрат I, выход 85%, т. пл. 159—162°. 13,5 *г* I растворяют в 60 *мл* спирта, прибавляют теоретич. кол-во органич. к-ты, упаривают досуха в вакууме и получают соли I (приведены соль и т. пл. в °C): сукцинат, 104; 8-хлортеофиллинат, 180; тартрат, 116—117; цитрат 130—132. Т. Зварова

**6Л333. Способ получения этиловых эфиров *α-трет*-аминоалкил-β,β-дифенилакриловых кислот.** Сугияма Норио, Сигэмацу Нобору. [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 5064, 13.05.60.—Этиловые эфиры *α-трет*-аминоалкил-β,β-дифенилакриловых к-т ф-лы $(C_6H_5)_2C{=}C(COOC_2H_5)CH(R)NR_2'$ (I) получают р-цией этиловых эфиров α-галоидалкил-β,β-дифенилакриловых к-т ф-лы $(C_6H_5)_2C{=}C(COOC_2H_5)CH(R)X$ с диалкиламинами ф-лы $HNR_2'$. В указанных ф-лах R = H, $CH_3$, X — галоид, $NR_2'$ — дизамещ. аминогруппа. I пригодны в качестве седативных средств. 4,5 *г* этилового эфира β,β-дифенил-α-метилакриловой к-ты, 3,2 *г* N-бромсукцинимида и 0,05 *г* перекиси бензоила в 40 *мл* $CCl_4$ кипятят 2 часа, отфильтровывают сукцинимид и отгонкой р-рителя выделяют этиловый эфир β,β-дифенил-α-бромметилакриловой к-ты. Его растворяют в 40 *мл* $C_6H_6$, прибавляют 6,2 *г* пиперидина, кипятят 3 часа, охлаждают, извлекают 10%-ной HCl, кислотный экстракт нейтрализуют поташом, извлекают эфиром, эфирный экстракт сушат, отгоняют р-ритель и перегонкой в вакууме выделяют этиловый эфир α-пиперидинометил-β,β-дифенилакриловой к-ты, выход 78%, т. кип. 190—195°/1 *мм* [пикрат, т. пл. 152—154° (из сп.)]. Аналогично получают I (указаны R и $NR_2'$, выход в %, т-ра кипения в °C/*мм*): H, диметиламино, 86, 166—167/1 (пикрат, т. пл. 145—147°); H, диэтиламино, 91, 170—175/1 (хлоргидрат, т. пл. 125—127°); H, морфолино, 84, 193—198/1 (пикрат, т. пл. 139—141°); H, N-метилпиперазино, 78, 192—196/1 (дипикрат, т. пл. 223—224°); метил, диметиламино, 69, 168—170/1 (пикрат, т. пл. 162—164°); метил, диэтиламино, 64, 168—173/1 (хлоргидрат, т. пл. 105—107°); метил, пиперидино, 68, 182—184/1 (пикролонат, т. пл. 193—195°); метил, морфолино, 51, 202—205/1 (пикрат, т. пл. 196—198°); метил, N-метилпиперазино, 48, 198—203/1 (дипикрат, т. пл. 254—255°). С. Петрова

**6Л334. Способ получения фенилмеркуроксидинитроалкилбензолов.** Судзуки Сигэси. [Кёдо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 167, 14.01.60.—Фенилмеркуроксидинитроалкилбензолы общей ф-лы $C_6H_5HgOC_6H_2(NO_2)_2R$ (I, R — алкил) получают р-цией динитроалкилфенолов общей ф-лы $HOC_6H_2(NO_2)_2R$ с $C_6H_5HgOCOCH_3$ (II) в среде р-рителя. I пригодны в качестве антисептич. лекарственных средств. 13,3 *г* 2,4-динитро-6-циклогексилфенола (т. пл. 106°) и 16,8 *г* II в 150 *мл* спирта кипятят 3 часа при 80°, отгоняют 2/8 спирта, охлаждают и отфильтровывают 26 *г* 2,4-динитро- 6-циклогексил -(фенилмеркурокси)- бензола, т. пл. 141—142°. Аналогично из 2,4-динитро-6-метилфенола (т. пл. 85,8°) получают 2,4-динитро-6-метил-(фенилмеркурокси)-бензол, температура плавления 170—172. С. Петрова

**6Л335. Усовершенствованный способ выделения *трео*-1-(*n*-нитрофенил)-2-аминопропандиолов-1,3 в виде их N-дихлорацетильных соединений.** Haack Erich, Hagedorn Adolf, Onnen Onno, Peschke Wilhelm. Verbessertes Verfahren zur Abscheidung von *threo*-1-(*p*-Nitrophenyl)-2-amino-propandiolen-(1,3) in Form ihrer N-Dichloracetyl-Verbindung. [C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1058523, 26.11.59.—Для выделения *трео*-1-(*n*-нитрофенил)-2-аминопропандиолов-1,3 (I) в виде N-дихлорацетильного производного I (II) полученный в предшествующих стадиях синтеза неочищ. I конденсируют с бензальдегидом (III) в шиффово основание, которое обрабатывают в безводн. условиях избытком эфира дихлоруксусной к-ты (IV к-та), напр. метилового эфира IV, в присутствии щел. бикарбонатов или щел. солей алифатич. или галоидалифатич. к-т, напр. калиевой солью IV. Реакционную массу обрабатывают водой и индиферентным, несмешивающимся с водой р-рителем. Выходы достигают 90% теоретич. и выше. Приведена предполагаемая схема р-ции шиффова основания с эфиром IV. Примеры. а) Смесь 30 *г* шиффова основания из *dl*-I и III, 60 *мл* метилового эфира IV и 3 *г* $NaHCO_3$ нагревают 2—3 часа при размешивании на водяной бане, охлаждают, прибавляют 60 *мл* воды и 150 *мл* лигроина и размешивают 30 мин. Лигроин декантируют, массу промывают несколько раз лигроином для удаления III и непрореагировавшего эфира IV, водн. суспензию оставляют на несколько часов и фильтруют *dl*-II. Последний промывают водой и смесью лигроина и эфира (1 : 1) и получают продукт с т. пл. 146—148°, после кристаллизации из разб. $CH_3OH$ т. пл. 150°. Выход почти колич.; $NaHCO_3$ можно заменить калиевой солью IV. б) Смесь 20 *г* указанного в примере (а) шиффова основания и 80 *мл* метилового эфира IV нагревают 4 часа при 90—95° и размешивании, оставляют на несколько часов, осадок фильтруют, промывают $C_6H_6$ и эфиром и получают 6,2 *г* *dl*-II, т. пл. 148—150°; маточные р-ры выпаривают в вакууме до 50 *г* и размешивают 45 мин. при 90° с 30 *мл* воды. После длительного стояния выделившиеся кристаллы промывают $C_6H_6$ и эфиром и получают

4,1 *г* *dl*-II, т. пл. 147—149°, который очищают кристаллизацией из воды. в) Смесь 10 *г* шиффова основания из D-I и III и 40 *мл* метилового эфира **IV** нагревают 5 час. при 95°, концентрируют в вакууме до 20 *г*, остаток кипятят 10 мин. с 50 *мл* воды, прибавляют 25 *мл* $C_6H_6$, дают охладиться и получают 9,2 *г* D-**II**, т. пл. 149—150°. Ю. Вендельштейн

**6Л336. Бактерицидные нитрилы.** Heininger Samuel Allen, Birum Gail H. Toxic nitriles. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2919225, 29.12.59.—Обладающие бактерицидным, фунгицидным и гербицидным действием соединения общих ф-л $(R)(CN)(X)CCH_2SR'$ (I) и $(R)(CN)(SR')CCH_2X$ (**II**) (R — алкил с 1—6 атомами С или Н, R′ — галоидированный фенил, X — галоид) получены р-цией соединения ф-лы $R'SX$ с R-замещенным акрилонитрилом. 35,8 *г* $n$-$ClC_6H_4SCl$, 10,6 *г* акрилонитрила и 100 *мл* лед. $CH_3COOH$ кипятят 2 часа, оставляют на ~16 час. при ~20°, выливают в 500 *мл* воды, извлекают смесью $C_6H_6$-гексан (1 : 1), экстракт промывают водой, упаривают, остаток перегоняют и получают 27,7 *г* продукта, т. кип. 180—190°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,5914 (предположительно смесь **I** и **II**) (R = H, R′ = $n$-$ClC_6H_4$, X = Cl). В сходных условиях получена смесь **I** и **II** (R = H, R′ = $C_6Cl_5$, X = Cl), т. пл. 92—94° (из сп.). С. Окунь

**6Л337. Получение α-кето-β-циклоалканоил-γ-галоидметил-γ-лактонов.** Taub William. New α-keto-β-cycloalkanoyl-γ-halogenomethyl-γ-lactone compounds and their preparation. Англ. пат. 833957, 4.05.60.—Обладающие противовоспалительным действием соединения общей ф-лы $OCOCOCH(OCR)CH(CX_2Y) \rightleftarrows OCO$—$C(OH)=C(OCR)CH(CX_2Y)$ (I) (R — алициклич. радикал с 3—8 атомами С в ядре, могущий содержать заместители и двойную связь, X = Cl или Br, Y = Cl, Br или H) получены р-цией эфиров ф-лы $RCOCH_2COCOOC_2H_5$ с галоидированным ацетальдегидом. К р-ру 46 *г* этилового эфира β-циклопропаноилпировиноградной к-ты в 150 *мл* $C_6H_6$ при перемешивании и т-ре <5° прибавляют 15 *г* $CH_3ONa$, добавляют по каплям при 0° 30 *г* свежеперегнанного $CCl_2HCHO$, оставляют на несколько часов при ~20°, выливают в 400 *мл* ледяной воды, водн. слой отделяют, прибавляют к смеси 40 *мл* конц. HCl и 150 *г* льда, осадок отделяют, кристаллизуют из метилциклогексана и получают **I** (R = циклопропил, X = Cl, Y = H), т. пл. 175°. В сходных условиях получены **I** (приведены R, X, Y, т. пл. в °С): циклопропил, Br, Br, 145—146 (из $C_6H_6$-метилциклогексана); циклопропил, Cl, Cl, 111—113 (из циклогексана); 3-метилциклопропил, Cl, Cl, *цис*-форма-110, *транс*-форма-167—169; 3,3-диметилциклопропил, Cl, Cl, —; циклопентил, Cl, Cl, 136—137 (из $CH_3C_6H_5$-петр. эф.), циклогексил, Cl, H, 160—161 (из $CH_3OH$); циклогексил, Cl, Cl, 185—186 (из $CH_3C_6H_5$-петр. эф.); $\Delta^3$-циклогексенил, Cl, Cl, 167—168 (из метилциклогексана); бицикло-2,2,1-$\Delta^3$-гептенил, Cl, Cl, 155—156 (из метилциклогексана). С. Окунь

**6Л338. Способ получения применимых в терапии сложных эфиров.** Edgerton William H. Therapeutically valuable esters and methods for obtaining the same. [Parke, Davis & Co.]. Пат. США 2876240, 3.03.59.—Обладающие терапевтич. действием соединения общей ф-лы *трео*-$n$-$NO_2C_6H_4CH(OH)CH(CH_2OCOR)NHCOCHCl_2$ (I) (R — алкил с 7—19 атомами С) получены р-цией солей ф-лы *трео*-$n$-$NO_2C_6H_4CH(OH)CH(CH_2OH)NH_2 \cdot HX$ (II) (X — анион) с ангидридом или галоидоангидридом к-ты ф-лы RCOOH с последующим действием на образовавшийся *трео*-$n$-$NO_2C_6H_4CH(OH)CH(CH_2OCOR)$-$NH_2 \cdot HX$ (**III**) $(CHCl_2CO)_2O$. К р-ру 70 *г* D-(—)-**II** (X = Cl) в 125 *мл* $HCON(CH_3)_2$ прибавляют по каплям при перемешивании 78,5 *г* пальмитоилхлорида, оставляют на 48 час., прибавляют 5 *л* эфира, осадок отделяют, кристаллизуют из абс. спирта и получают хлоргидрат **III** [D-(+), R = $C_{15}H_{31}$] (**IIIa**), $[\alpha]^{26}D$ —9,5° (*c* 0,9; абс. сп.). 2,4 *г* **IIIa**, 1,3 *г* $(CHCl_2CO)_2O$ и 40 *мл* $C_6H_6$ кипятят 24 часа, отделяют от осадка, упаривают до 15 *мл*, прибавляют петр. эфир до помутнения, охлаждают, осадок отделяют, промывают водой и р-ром $NaHCO_3$, растворяют в минимальном кол-ве ксилола, р-р охлаждают до 0—10°, осадок отделяют, кристаллизуют из $C_6H_6$ и получают **I** [D-(+), R = $C_{15}H_{31}$], т. пл. 90°, $[\alpha]^{26}D$ +5,1° (в этилацетате). В сходных условиях получены **I** (приведены R, оптич. форма, т. пл. в °С, $[\alpha]^{26}D$ (в этилацетате): $C_{17}H_{35}$, D-(+), 91—92, +5,75; $C_{15}H_{31}$, DL, 90—91, —; $C_{11}H_{23}$, D-(+), 79—80, +8,4; $C_{15}H_{31}$, L-(—), 90, —5,1. Л. Стекольников

**6Л339. Способ получения алкильных эфиров α-фенил-γ-(третичный амино)-кротоновой кислоты и ее γ-метилпроизводных.** Сугимото Норио, Кугита Хироси, Сигэмацу Нобору [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2463, 15.04.59.—Реакцией алкильных эфиров α-фенил-γ-бромкротоновой к-ты (I к-та) или ее γ-метилпроизводных с диалкиламинами получают алкильные эфиры α-фенил-γ-(третичный амино)-кротоновой к-ты или ее γ-метилпроизводных ф-лы $C_6H_5C(COOR')=CHCHRNR''R''$ (R = H или $CH_3$, R′ — алкил, R″ — низший алкил). **II** применимы в качестве анальгетиков. 4,8 *г* этилового эфира α-фенилкротоновой к-ты, 4,7 *г* бромсукцинимида и 0,1 *г* перекиси бензоила в 30 *мл* $CCl_4$ кипятят ~1,5—2 часа на водяной бане, отфильтровывают сукцинимид и упариванием фильтрата в вакууме выделяют 6,6 *г* этилового эфира **I** (**III**). 6,6 *г* **III** и 7 *г* $NH(CH_3)_2$ растворяют в 7-кратном кол-ве $C_6H_6$, оставляют стоять в запаянной трубке 16 час. при 20°, нагревают 3 часа при 60—70°, охлаждают, отфильтровывают $NH(CH_3)_2 \cdot HBr$, отгоняют р-ритель, остаток вносят в воду, извлекают эфиром, экстракт обрабатывают разб. HCl, солянокислый р-р отделяют, подщелачивают углекислой щелочью, вновь извлекают эфиром, экстракт сушат поташом, отгоняют р-ритель и перегонкой в вакууме выделяют этиловый эфир α-фенил-γ-диметиламинокротоновой к-ты, выход 73%, т. кип. 138—142°/3 *мм* (пикрат, т. пл. 130—132°). Аналогично получают **II** (указаны R, R′ и R″, выход в % и т-ра кипения в °С/*мм*): H, изопропил, $CH_3$, 60, 134—137/2 [оксалат, т. пл. 152—153° (из сп.)]; $CH_3$, этил $CH_3$, 47, 137—140/3 [пикрат, т. пл. 160—161° (из сп. с диоксаном)]; $CH_3$, этил, этил, 39, 137—139/3; $CH_3$, изопропил, $CH_3$, 33,5, 132—138/2,5 [пикрат, т. пл. 128—129° (из сп. с эф.)]; $CH_3$, изобутил, $CH_3$, 34, 152—156/2 [пикрат, т. пл. 137—139° (из сп.)]. С. Петрова

**6Л340. Способ получения 1,1,2-три-($n$-метоксифенил)-этилена.** Сисидо Кэйити, Окано Коити, Синдо Макото, Нодзаки Хадзимэ. [Тюгай сайяку кабусики кайся]. Японск. пат. 628, 30.01.60.—1,1,2-три-($n$-метоксифенил)-этилен (I) получают конденсацией α-хлор-$n$-метоксиацетофенона (**II**) с $n$-анизолом в присутствии $TiCl_4$. **I** пригоден в качестве промежуточного продукта синтеза лекарственных препаратов для лечения опухолевых заболеваний и аналогов фоликулярных гормонов, стимулирующих мужскую половую деятельность. 10 *г* **II** растворяют в 150 *г* $n$-анизола, охлаждают до —3°, приливают по каплям в течение 40 мин. 21 *г* $TiCl_4$, перемешивают 5 час. при 35—37°, по окончании выделения HCl выливают в смесь HCl (к-ты) со льдом, извлекают $C_6H_6$, экстракт промывают водой, разб. NaOH и водой, отгоняют $C_6H_6$, избыток $n$-анизола отгоняют водяным паром, остаток извлекают $C_6H_6$, сушат $CaCl_2$, отгоняют р-ритель и перегонкой в вакууме выделяют непрореагировавший **II** (25%), т. кип. 180—200°/4 *мм*, небольшое кол-во 1,1-ди-($n$-метоксифенил)-этилена и 10 *г* **I**, выход 53%, т. кип. 245—260°/4 *мм*, т. пл. 97—99°. С. Петрова

**6Л341. Амиды жирных кислот и их производные.** Bruce William F., Hanslick Roy S. Fatty acid amides and derivatives thereof. [American Home Pro-

ducts Corp.]. Пат. США 2844629, 22.07.58.—Диамиды алканоламиножирных к-т и их соли общей ф-лы $R^1R^2NCO—X—N(R_5)—Y—CONR^3R^4$ (I) ($R^1$, $R^2$, $R^3$ и $R^4$ — алкилы или алкены, содержащие в сумме 12—26 атомов C, $R^5$ — оксиалкил с 2—4 атомами C, эфиры низших алифатич. к-т или никотиновой к-ты; X и Y — двухвалентные низшие алкилены с 1—2 атомами C), обладающие местноанестезирующим действием, получают взаимодействием низшего алканоламина или амида алканоламиножирной к-ты с амидом галоидожирной к-ты в молярном отношении 1 : 1 или 1 : 2 при т-ре 100—180° в инертном р-рителе. К 6,2 *г* диизопропиламина в 1500 *мл* толуола при —30° прикапывают смесь 339 *г* хлорацетилхлорида в 500 *мл* толуола. Смесь оставляют при ~20° на ночь, осадок отфильтровывают, а фильтрат перегоняют при 90—100°/3 *мм*, при повторной перегонке получают 195 *г* α-хлор-N,N-диизопропилацетамида (I), т. пл. 48—50°. К 160 *мл* *н*-$C_4H_9OH$ и 60 *г* безводн. $K_2CO_3$ добавляют 6,1 *г* этаноламина и 35,4 *г* **I**. Смесь нагревают при 115° 24 часа, фильтруют, промывают $C_4H_9OH$ и сушат над $MgSO_4$. Р-ритель отгоняют в вакууме. Получают β-оксиэтиламино-*бис*-[N,N-диизопропилацетамид], т. пл. 119—121° (из $C_6H_6$-гексана); пикрат, т. пл. 154—155°; хлоргидрат, т. пл. 238—240°. Аналогично получают I (приведены $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, X, Y и т. кип. в °C/*мм*): *н*-$C_5H_{11}$, *н*-$C_5H_{11}$, *н*-$C_5H_{11}$, *н*-$C_5H_{11}$, $OHCH_2CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, 230—235/1; *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, $OHCH_2CH_2$, $C_2H_4$, $C_2H_4$, 180—183/1; *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, $OHCH_2CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, 208—211/1; *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, $CH_3CH(OH)CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, 195—198/0,5; *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, $OHCH_2CH_2CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, 205—210/1; *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, $HOCH_2CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, 189—190/1; *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, $CH_2CH_2CH_2OOCCH_3$, $CH_2$, $CH_2$, 190—192/0,5; *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, $CH_2CH_2OOCCH_3$, $CH_2$, $CH_2$, —; *изо*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $OHCH_2CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, 175—177/0,3; *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $OHCH_2CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, 203—205/1; *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, $CH_2CH_2OOCC{=}CHCH{=}CHN{=}CH$ (A) (кольцо: C и CH соединены), $CH_2$, $CH_2$, —, хлоргидрат, т. пл. 206—207°; $C_2H_5$, H, *н*-$C_4H_9$, H, $HOCH_2CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, 198—199; $C_2H_5$, H, *н*-$C_4H_9$, H, A, $CH_2$, $CH_2$, —, дихлоргидрат, т. пл. 212—213°; *н*-$C_4H_9$, H, $C_2H_5$, H, $HOCH_2CH(CH_3)CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, 170—173/1; *н*-додецил, H, $CH_3$, H, $OHCH_2CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, 225—227/1; *н*-$C_6H_{13}$, *н*-$C_6H_{13}$, *н*-$C_6H_{13}$, *н*-$C_6H_{13}$, $OHCH_2CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, 195/5; *н*-$C_4H_9$, H, $C_2H_5$, H, $CH_2CH_2CH_2OOCC_4H_9$, $CH_2$, $CH_2$, 208—210/1.

Л. Стекольников

6Л342. **Способ получения полиметилен- или фенилен-*бис*-уретанов.** Schmid Otto. Verfahren zur Herstellung von neuen Polymethylen-bzw. Phenylen-bis-carbaminsäureestern. [Österreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Австр. пат. 195438, 10.02.58.—Оказывающие тормозящее действие на ферменты и обладающие нервно-мышечным действием соединения общей ф-лы $R'OCON(R)—A—N(R)OCOR'$ (I) [R — низший алкил, алкенил, фенил, бензил или H, R′ — остаток, содержащий третич. N, напр. 3-пиридил, *м*-$(CH_3)_2NC_6H_4$] и их четвертич. аммониевые соединения получены р-цией диамина ф-лы $H(R)N—A—N(R)H$ с эфиром ф-лы ClCOOR. К охлажд. до 0° р-ру 100 ч. $COCl_2$ в 300 ч. $CHCl_3$ прибавляют за 1 час. при 0—5° и перемешивании р-р 27,4 ч. *м*-диметиламинофенола, перемешивают 2 часа, упаривают при т-ре ⩽ 30°, остаток растворяют в 225 ч. $CHCl_3$, прибавляют при 0—5° и перемешивании р-р смеси 16 ч. N,N′-диметилгексаметилендиамина и 16 ч. NaOH в 100 ч. воды, перемешивают 2 часа, хлороформный р-р промывают 5%-ным NaOH (2 × 100 *г*), 5%-ной $CH_3COOH$ (2 × 100 ч.) и водой (3 × 100 ч.), сушат $K_2CO_3$, упаривают, остаток кристаллизуют из $CH_3OH$ и получают 30 ч. **I** [R = $CH_3$, R′ = *м*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, A = $(CH_2)_6$], т. пл. 88—91°; дибромметилат, т. пл. 174—176°. В сходных условиях получены I [приведены R′, A, т. пл. в °C (R = $CH_3$)]: *м*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, $(CH_2)_4$, 72—75; пиридил-3, $(CH_2)_6$, —; *м*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, *п*-$C_6H_4$, 156, дибромметилат, т. пл. 172—177°.

М. Альбац

6Л343. **Способ получения новой соли холина.** Nouveau sel de choline et son procédé de préparation. [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1213427, 31.03.60.—К р-ру 30,25 *г* основания холина (I) в 70 *мл* воды постепенно прибавляют 38,5 *г* 2,5-диоксибензойной к-ты, р-р упаривают в вакууме, остаток смешивают с 250 *мл* ацетона, фильтруют, промывают 100 *мл* ацетона и получают 44 *г* 2,5-диоксибензоата I, т. пл. 181—182°, обладающего противовоспалительным действием и регулирующего деятельность печени.

С. Окунь

6Л344. **Получение N-(аминоалкил)-*п*-толуолсульфамидов и их солей.** Protiva Miroslav, Hachová Erika. Způsob přípravy nových N-(aminoalkyl)-*p*-toluensulfonamidů a jejich solí. Чехосл. пат. 92925, 15.12.59.—Патентуется способ получения соединений ф-лы *п*-$CH_3C_6H_4SO_2N(R)—A—NR_2'$ (I) (R = A—$NR_2'$ или H, R′ = алкил или $NR_2'$ = гетероциклич. радикал, A = алкилен), обладающих антидиабетич., диуретич. и ганглиоплегич. действием. К р-ру $CH_3ONa$ (из 1,4 *г* Na) в 20 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 5,1 *г* *п*-толуолсульфамида (**II**) и 50 *мл* толуола, упаривают досуха, остаток суспендируют в 50 *мл* толуола, прибавляют 4,3 *г* хлоргидрата (ХГ) $(CH_3)_2NC_2H_4Cl$ (**III**), кипятят 12 час. при перемешивании и получают 3,3 *г* I (R = H, R′ = $CH_3$, A = $C_2H_4$) (**Ia**), ХГ, т. пл. 143°, йодметилат (ЙМ), т. пл. 227—228° (из ацетона). К р-ру 7,4 *г* **Ia** в 80 *мл* абс. толуола прибавляют 1,2 *г* $NaNH_2$, кипятят 1 час, оставляют на ~16 час., прибавляют 6,2 *г* свежеприготовленного **III** в 50 *мл* толуола, кипятят 6 час и получают 7,0 *г* **I** (R = $C_2H_4N(CH_3)_2$, R′ = $CH_3$, A = $C_2H_4$), дийодметилат, т. пл. 247—248° (из водн. ацетона). Аналогично получены I (приведены R, R′ или $NR_2'$A и т. пл. в °C солей): H, $C_2H_5$, $C_2H_5$, ХГ, 138—139, ИМ, 150—151; $C_2H_4N(C_2H_5)_2$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, дихлоргидрат, 219, дийодэтилат, 197—198.

Т. Зварова

6Л345. **Способ получения N-циклогексилсульфаминовокислой соли диметиламиноэтилбензгидрилового эфира.** Кавахара Киёси, Хоси Йосио, Тани Йосидзиро [Дай-Нихон сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4997, 13.06.59.—Указанную соль получают р-цией N-циклогексилсульфаминовой к-ты (I) с диметиламиноэтилбензгидриловым эфиром (II) или р-цией соли I с солью II с минер. к-той. Соль I + II пригодна в качестве лекарственного препарата. 1,8 *г* I и 2,5 *г* II растворяют при нагревании в 20 *мл* абс. спирта, охлаждают, отфильтровывают и кристаллизуют из спирта, получают 4,1 *г* соли I + II, т. пл. 222—225°. 2 *г* Na-соли I и 2,8 *г* хлоргидрата II растворяют при нагревании в 20 *мл* абс. спирта, отфильтровывают в горячем состоянии NaCl и аналогично выделяют 4,4 *г* соли I + II.

С. Петрова

6Л346. **Усовершенствованный способ получения четвертичных аммониевых соединений.** Copp Frederick Charles. Improvements in and relating to quaternary ammonium compounds and the preparation thereof. [The Welcome Foundation Ltd]. Англ. пат. 819681, 9.09.59.—Обладающие нематоцидным действием соединения общей ф-лы *o*-$RC_6H_4—O—(CH_2)_2—N^+—(CH_3)_2—CH_2C_6H_4R'$-*o*$X^-$ (I) (R = Cl, Br, $CH_3$, $NO_2$ или H, R′ = Cl, Br, $CH_3$ или H, X — остаток органич. к-ты) получены р-цией соли ф-лы NaX с I (X = Cl) (**II**). **I** менее токсичны, чем **II** и обладают меньшей растворимостью в воде (<1% против 50%). Р-р 187 *г* динатриевой соли эмбоновой к-ты в 2 *л* горячей воды медленно прибавляют при перемешивании к р-ру 253 *г* **II** (R = R′ = H), перемешивают 2 часа, осадок отделяют, промывают 200 *мл* воды, сушат в вакууме и получают **I**, моногидрат, т. пл. 144—146°. В сходных условиях получены I [приведены R, R′, HX, т. пл. в °C]

$CH_3$, H, эмбоновая, 68—69; H, H, нафталин-1-сульфо-, 128—130; H, H, 2-окси-3-нафтойная, 170—171; H, H, 1-нафтойная, 170,5—171,5; H, H, нафталин-1,5-дисульфо-, 209—209,5. Л. Стекольников

6Л347. **Усовершенствованный способ получения диичетвертичных соединений.** Billinghurst John Evlyn Warner. Improvements in and relating to diquiaternary compounds and the manufacture thereof. [The Wellcome Foundation Ltd]. Англ. пат. 802870, 15.10.58.—Обладающие ганглиоблокирующим действием соединения общей ф-лы $RR^1CHO(CH_2)_nN(R^2)—A—NR^3R^4$ (I) (R и $R^1$ — низшие алкилы, циклоалкилы фенилы или замещенные фенилы, $R^2$ — низший алкил или H, $R^3$ и $R^4$ — низшие алкилы или $NR^3R^4$ — гетероциклич. остаток, $n = 2—10$, A — алкилен с 2—10 атомами C) и их четвертичные аммониевые соединения получены р-цией соединений ф-лы $RR^1CHO(CH_2)_nCl$ (II) с диамидами ф-лы $R^3R^4N—A—NR^2H$ (III). 24,6 *г* II ($R = R' = C_6H_5$, $n = 2$) (IIa), 13 *г* III [$R^3 = R^4 = C_2H_5$, $R^2 = CH_3$, $A = (CH_2)_2$] (IIIa), 25 *мл* спирта и 15,9 *г* безводн. $Na_2CO_3$ кипятят 16 час. при перемешивании, отделяют от осадка, упаривают в вакууме, остаток извлекают смесью разб. HCl и эфира, прибавляют избыток водн. $NH_4OH$, водн. слой отделяют, извлекают эфиром, эфирные экстракты сушат $Na_2SO_4$, упаривают, остаток перегоняют в вакууме и получают Ia, т. кип. 152°/0,06 *мм*, $n^{22}D$ 1,5307, дийодметилат, т. пл. 156—157° (разл.). В сходных условиях получены I [приведены R, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$ или $NR^3R^4$, *n*, A, т. кип. в °C/*мм*, *n D* (в скобках указана т-ра), т. пл. в °C дийодметилата]: $C_6H_5$, $C_6H_5$, $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, 3, $(CH_2)_2$, 184—186/0,03, 1,5252 (25), 210—212; $C_6H_5$, $C_6H_5$, $CH_3$, пиперидил, 3, $(CH_2)_2$, 198—200/0,04, 1,5419 (17), 202—204; $C_6H_5$, $C_6H_5$, $CH_3$, *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, 4, $(CH_2)_2$, 222—224/0,09, 1,546 (20), 126—128; $C_6H_5$, $C_6H_5$, $CH_3$, пирролидил, 4, $(CH_2)_2$, 197—200/0,05, 1,5420 (17), 179—181; $C_6H_5$, $C_6H_5$, $CH_3$, пиперидил, 4, $(CH_2)_2$, 205—207/0,1, 1,5370 (20), 186—188; $C_6H_5$, $C_6H_5$, $CH_3$, морфолил, 4, $(CH_2)_2$, 202—204/0,04, 7,5394 (20), 200—201; *n*-$CH_3C_6H_4$, *n*-$CH_3C_6H_4$, $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, 4, $(CH_2)_2$, —, —, 218—219; *o*-$CH_3C_6H_4$, *o*-$CH_3C_6H_4$, $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, 4, $(CH_2)_2$, 203—205/0,1, 1,5289 (22), 181—182; $C_6H_5$, $C_6H_5$, $CH_3$, морфолил, 4, $(CH_2)_6$, 242—246/0,5, —, —; $C_6H_5$, $C_6H_5$, $CH_3$, морфолил, 3, $(CH_2)_2$, 187—189/0,07, —, 203—204; $C_6H_5$, $C_6H_5$, $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, 4, $(CH_2)_2$, 194/0,9, 1,5222 (25), 190—191; *n*-$CH_3C_6H_4$, *n*-$CH_3C_6H_4$, $CH_3$, морфолил, 4, $(CH_2)_2$, 192—194/0,05, —, 193; *n*-$ClC_6H_4$, *n*-$ClC_6H_4$, $CH_3$, пиперидил, 4, $(CH_3)_2$, 234—237/0,7, 1,5605 (26), 173—175; циклогексил, циклогексил, $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, 4, $(CH_2)_2$, 188—190/0,7, —, 188—189; $C_6H_5$, $C_6H_5$, M, морфолил, 3, $(CH_2)_3$, 198—201/0,17, 1,5440 (24), 191—192; $C_6H_5$, $C_6H_5$, H, морфолил, 4, $(CH_2)_3$, 199—203/0,08, 1,5400 (24), 177—178; $C_6H_5$; $C_6H_5$, $N(R^2)—A—NR^3R^4$-4-метилпиперазил, 4, 190—192/0,1, 1,5461 (20), —. Л. Стекольников

6Л348. **S-замещенные производные N-бензгидрилпсевдомочевины и их псевдотиурониевые соли.** Winthrop Stanley O. S-substituted N-benzhydryl pseudothioureas and their pseudothiouronium salts. [American Home Products Corp.]. Пат. США 2910505, 27.10.59.—Соединения общей ф-лы $(C_6H_5)_2CHNHC(SR)=NH$ (I) (R — низший алкил или бензил), стимулирующие деятельность ЦНС и применимые в медицине и ветеринарии, получают сплавлением эквимолярных кол-в хлоргидрата бензгидриламина (II) с тиоцианатом аммония (III). Полученную N-бензпурилтиомочевину (IV) вводят в р-цию с низшим алкильным или бензиловым эфиром сильной неорганич. к-ты кипячением в органич. р-рителе. 107 *г* II и 41,1 *г* III сплавляют 2 часа при 125—160° (140°), обрабатывают кипящей водой, осадок отделяют, растворяют в *изо*-$C_3H_7OH$, перекристаллизовывают из *изо*-$C_3H_7OH$ и получают 67 *г* IV, т. пл. 186—188°. 12 *г* IV и 3,15 *г* диметилсульфата растворяют в 100 *мл* $CH_3OH$, кипятят 3 часа, охлаждают, выпаривают и получают метилсульфонат I ($R = CH_3$), т. пл. 130,5—132° (из *изо*-$C_3H_7OH$), йодгидрат (ИГ), т. пл. 178,5—180°. Аналогично получают I (приведены R, т. пл. в °C и т. пл. в °C солей): $CH_3$, 161—162, хлоргидрат (ХГ), 195—196; малеат, 164—165, бисульфит, 202—203 (разл.); ацетат, 144—145 (разл.), бромгидрат, 198,5—199,5; $C_2H_5$, —, ИГ, 145—147; $C_3H_7$, 75—77, ИГ, 150—151; *изо*-$C_3H_7$, —, ИГ, 185—186,5; $C_4H_9$, 77—79, ИГ, 160—161; $C_6H_5CH_2$, 94—97, ИГ, 168—172. Ю. Зеликсон

6Л349. **Способ получения менадиона.** Хори Дзэнъити. [Тайто фаидза кабусики кайся]. Японск. пат. 4322, 26.04.60.—2-метилнафтохинон-1,4 (I, менадион) получают бромированием 2-метилтетралона-1 (II), дегалоидированием полученного 2-метил-2-бромтетралона-1 (III) при обработке γ-коллидином с образованием 2-метилнафтола-1 (IV) и окислением IV в лед. $CH_3COOH$ при помощи $CrO_3$. I пригоден в качестве лекарственного препарата и фунгицида. 147 *г* II растворяют в 2000 *мл* эфира, при <5° приливают 160 *г* $Br_2$, нагревают, перемешивают 1 час, реакционную массу промывают водой, р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат $Na_2SO_4$, отгоняют эфир и кристаллизацией остатка из петр. эфира выделяют 195 *г* III, выход 88,8%. 40 *г* III и 100 *г* γ-коллидина кипятят 30 мин., охлаждают, разбавляют эфиром, осадок бромгидрата γ-коллидина отфильтровывают, фильтрат промывают разб. HCl, сушат $Na_2SO_4$, отгоняют эфир и кристаллизацией остатка из петр. эфира выделяют 24 *г* IV, выход 90,9%. Р-р 24 *г* $CrO_3$ в 200 *мл* 80%-ной $CH_3COOH$ приливают при 20° к 20 *г* IV в лед. $CH_3COOH$, перемешивают 48 час., выливают в воду со льдом, осадок отфильтровывают и кристаллизацией из $CH_3OH$ выделяют 11,7 *г* I, выход 53,7%, т. пл. 105° (диацетильное производное 2-метил-1,4-нафтогидрохинона, температура плавления 112°). С. Петрова

6Л350. **1,12-диметил-6-окси-7-ацил-9-оксо-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрен-карбоновые-1 кислоты и их производные.** Bihle Roy H., Jr. 1,12-dimethyl-6-hydroxy-7-acyl-9-oxo-1,2,3,4,9,10, 11, 12-octahydrophenanthrene-1-carboxylic acids and derivatives thereof. [G. D Searle & Co.]. Пат. США 2854474, 30.09.58.—Названные соединения, обладающие гипотенсивным, противовоспалительным и бактерицидным действием, получают конденсацией O-алкилподокарпата с соединением ф-лы RCOCl с последующим окислением полученного продукта $CrO_3$. К р-ру 5 ч. (везде вес. ч.) O-метил-7-ацетилподокарпата в 53 ч. $CH_3COOH$ при 5—10° добавляют р-р 3,16 ч. $CrO_3$ в 1,5 ч. воды и 6 ч. $CH_3COOH$, перемешивают 30 мин., оставляют на 48 час. при 5—10°, затем на 72 часа при ~25°. Непрореагировавший $CrO_3$ разлагают добавлением спирта, смесь разбавляют водой и получают метиловый эфир 1,12-диметил-6-метокси-7-ацетил-I (II) (где I = 9-оксо-1,2,,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрен-1-карбоновая к-та), т. пл. ~248—249,5° (из $CH_3OH$-этилацетата). Р-р 2 ч. II в 40 ч. хлоргидрата пиридина нагревают 10 мин., переносят в 300 ч. воды и получают 1,12-диметил-6-окси-7-ацетил-I, т. пл. 164—167° (из $CH_3COOH$ и водн. $CH_3OH$). Аналогично получают (указано в-во и т. пл. в °C): 1,12-диметил-6-метокси-7-бензоил-I, 174—176; метиловый эфир (МЭ) 1,12-диметил-6-метокси-7-(*n*-хлорбензоил)-I, 262—264; МЭ 1,12-диметил-6-метокси-7-(2,5-дибром-4-метилбензоил)-I; МЭ 1,12-диметил-6-метокси-7-(*o*-метоксибензоил)-I, 175—176°, МЭ 1,12-диметил-6-метокси-7-(*n*-этоксибензоил)-I; этиловый эфир 1,12-диметил-6-этокси-7-бутирил-I. Л. Стекольников

6Л351. **Способ получения производных пергидрохризена.** Clinton Raymond O. Compounds of the perhydrochrysene series and preparation thereof. [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 260—288, 2822382, 4.02.58.—2,6 *г* металлич. K прибавляют к 70 *мл* *трет*-$C_4H_9OH$ при перемешивании в атмосфере $N_2$, кипятят 4 часа, охлаждают, прибавляют р-р 3,18 *г* *D*-гомоэтиохоланол-3α-диона-11,17a в 50 *мл* абс. *трет*-$C_4H_9OH$. Через смесь

медленно пропускают $C_2H_2$ (8 час.), оставляют на ~16 час., выливают в 600 *мл* воды, подкисляют разб. HCl и нейтрализуют $NaHCO_3$. Затем концентрируют до 200 *мл*, фильтруют, осадок промывают водой, сушат при 70° и получают 2,94 *г*, (85,5%) 17а α-этинил-*D*-гомоэтиохоландиол-3α,17аβ-она-11 (I), т. пл. 220,5—228°, $[\alpha]^{25}D$ +5 (*c* 1; хлф.). Получены также производные *D*-гомоэтиохолана (II *D*-гомоэтиохолан) (приведены в-во, в т. пл. в °С, $[\alpha]^{25}D$, в скобках указана конц-ия и р-ритель): 3α-ацетат I, 202—207, +28,9° (0,904; хлф.); 3α-ацетат 17аβ-этинил-3α,17а α-диокси-11-кето-II, 189—190,5 +68,5° (1; хлф.); 17аβ-этинил-3α,17аα-диокси-11-кето-I (III), 260,5—266, +62,2° (1; $CH_3COOH$); 17аα-винил-3α,17аβ-диокси-11-кето-II (IV), 203—206, +33° (1; хлф.); 3α-ацетат IV, 219—221, +61,7° (1; хлф.); 3α-ацетат III, 200,5—202,5, +33,45° (1; хлф.); 17аβ-винил-3α,17аα-диокси-11-кето-II (V), 223—226, —1,74° (1; хлф.); 17аα-этил-3α,17аβ-диокси-11-кето-II (VI), 184—186, +31,1° (1; хлф.); 3α-ацетат VI, 207,5—210, +56° (1; хлф.); 3α-ацетат V, 207,5—211, +53,9° (1; хлф.); 17аβ-этил-3α,17аα-диокси-11-кето-II, 149—150,5, +30,1° (1; хлф.); 17аα-этил-17аβ-окси-3,11-дикето-II, 221—225, +12° (1; хлф.); 17α-этинил-3α,11β,17а-триокси-I (VII), 160—162, —; 3α,11β-диацетат VII, 173—176; 3α-ацетокси-17а-(3-ацетокси-1-пропинил)-17а- окси- 11-кето- II; 192—193, +13,4° (1; хлф.); 17а-(3-окси-1-пропинил)-3α,17а-диокси-11-кето-II, 245—252,5, —15,9° (1; ацетон); 17аα-этинил-3α,11α-триокси-II (VIII), 195—210; 3α,11α-диацетат VIII, 222—224, —43,8° (1; хлф.); 3α,11α-диацетат 17аα-винил-3α,11α,17аβ-триокси-II, 171—175, —2,2° (1; хлф.); 3α,11α-диацетат-17аα-этил-3α,11α,17аβ-триокси-II, 197—200, —3°, (1; хлф.); 3α-ацетат 17аα-этинил-3α,11β,17аβ-триокси-II, 202,5—205, +31,7° (1; хлф.); 3α-ацетат 17аβ-этинил-3α,11β,17аα-триокси-II, 165—166,5, +12,5 (1; хлф.); 3α-ацетат 17аα-винил-3α,11β,17аβ-триол-II, 165,6—168, +63,3° (1; хлф.); 3α-ацетат 17аα-этил-3α,11β,17аβ-триокси-II, 194—197,5, +54,5° (1; хлф.); диацетат 17аα-этинил-3α,17аβ-диокси-11-кето-II, (IV диол), 214,5—217,5, +5,6° (1; хлф.); 3α-ацетат 17аα-этил-3α,17аβ-диокси-11-кето-II, 208—209, —; IX, 225—227, —. Л. Стекольников

6Л352. **Улучшенный способ получения пирролидиловых эфиров и их четвертичных соединений.** Mehta Minoo Dossabhoy. Improvements in or relating to the preparation of pyrrolidyl esters and quaternary compounds thereof. [Beecham Research Labs Ltd]. Англ. пат. 833820, 27.04.60.—Обладающие спазмолитич. действием соединения общей ф-лы $(C_6H_5)_2C(OH)COOCH_2CHN(R)CH_2CH_2CH_2$ (I) (R — алкил с 1—4 атомами С или аллил), их соли с нетоксичными к-тами и четвертичные аммониевые соединения получены р-цией 1-R-2-оксиметилпирролидина (II) с $(C_6H_5)_2C(Cl)COCl$ (III) с образованием хлоргидрата (ХГ) соединения ф-лы $(C_6H_5)_2C(Cl)COOCH_2CHN(R)CH_2CH_2CH_2$ (IV), при обработке водой переходящего в ХГ I. Р-р 16 *г* II (R = $CH_3$) (IIa) в 40 *мл* бутанона постепенно прибавляют при перемешивании и т-ре <35° к р-ру 39,2 *г* III в 80 *мл* бутанона, оставляют на 16 час. при 0°, упаривают в вакууме, остаток кипятят с абс. эфиром (2 × 20 *мл*), промывают эфиром и получают 37 *г* ХГ IVa. Р-р 37 *г* ХГ IVa в 700 *мл* воды оставляют на 25 мин. при ~20°, прибавляют 250 *г* NaCl, извлекают $CHCl_3$ (6 × 100 *мл*), экстракт сушат $MgSO_4$, упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из смеси спирт-эфир и получают 29 *г* ХГ Ia, т. пл. 170—176°, основание, т. пл. 100—101° (из петр. эф.), йодметилат, т. пл. 192°, йодэтилат, т. пл. 146—148°, бромметилат, т. пл. 171°, метилметилсульфонат, т. пл. 135—137°. В сходных условиях получены I (приведены R, т. пл. в °С ХГ, т. пл. в °С четвертич. соединений): $C_2H_5$, 144—145 (из этилацетат-$C_4H_9OH$), —; *н*-$C_3H_7$, 159—160 (из бутанона); *изо*-$C_3H_7$, 165—166 (из бутанона-сп.), метилметилсульфонат — 165—167; *н*-$C_4H_9$, 171—172 (из бутанона-сп.), —; $CH_2{=}CHCH_2$, 128—130 (из бутанона-эф.). С. О.

6Л353. **Замещенные аминоспирты.** Lunsford Carl D. Substituted amino alcohols. [A. H. Robins Co., Inc.]. Пат. США 2878264, 17.03.59.—Обладающие свойством блокировать нервы, выделяющие адреналиноподобные в-ва 3-R-1-R′-пирролидинолы-3 (I) (R — фенил или замещ. фенил, R′ — низший алкил, аралкил или H) и их соли с нетоксичными к-тами полученый р-цией соответствующего R′-пирролидинона-3 с RMgBr с последующим гидролизом образовавшегося металлорганич. соединения. К р-ру 157 *г* $C_6H_5Br$ и 24,3 *г* Mg в 1 *л* сухого эфира прибавляют при перемешивании и слабом кипении 89 *г* 1-бензилпирролидинона-3, кипятят еще 1 час, гидролизуют водой и 50%-ным р-ром NaOH, водн. р-р экстрагируют эфиром, эфирные экстракты промывают водой, сушат $Na_2SO_4$, упаривают и получают 78 *г* I (R = $C_6H_5$, R′ = $C_6H_5CH_2$), т. кип. 169—174°/0,2 *мм*, хлоргидрат (ХГ), т. пл. 154—156°. В сходных условиях получены I (приведены R, R′, т. кип. в °С, т. пл. в °С ХГ): $C_6H_5$, *н*-$C_4H_9$, 134—145/0,3, 118,5—120, *n*-$CH_3OC_6H_4$, $CH_3$, 108—111/0,04, т. пл. 79°, —; *м*, *n*-$(OH)_2$-$C_6H_3$, $C_2H_5$, 130—150/0,5, т. пл. 152—154, 202—203; *n*-$ClC_6H_4$, *н*-$C_4H_9$, 157/0,14, 147—149; $C_6H_5$, H, —, 145—146,5; $C_6H_5$, $CH_3$, —, 142—143; $C_6H_5$, $C_2H_5$, —, 121—124; $C_6H_5$, *н*-$C_3H_7$, —, 121—122; $C_6H_5$, *изо*-$C_4H_9$, —, 154—156; *n*-$CH_3OC_6H_4$, $C_6H_5CH_2$, —, 155—157; *n*-$OHC_6H_4$, $C_2H_5$, 209,5—210; *n*-$BrC_6H_4$, *н*-$C_4H_9$, —, 156—157; *n*-$ClC_6H_4$, $C_2H_5$, фумарат, т. пл. 114—115°. Л. Стекольников

6Л354. **Способ получения салазопирина — 2-[1′-карбокси-2′-оксибензол-(5-азо-4″)-бензоил- 1″- сульфонамидо]-пиридина высокой степени чистоты.** Rudnicki Andrzej. Sposób otrzymywania salazopiryny 2-[1′-karboksy-2′ oksybenzeno-(5-azo-4″)-benzeno-1″ sulfonamido]-pirydyny o wysokiej czystości. [Starogardzkie Zakłady Farmaceutyczne. Przedsiębiorstwo Państwowe]. Польск. пат. 39710, 29.03.57.—Указанный препарат получают из неочищ. салазопирина (I) действием пиридина с последующим разложением полученного продукта в водн. среде и подкислением р-ра. 2 *г* неочищ. I растворяют при 20° в 5 *г* технич. пиридина, оставляют на несколько часов, осадок $C_{18}H_{14}O_5N_4S \cdot 2C_6H_5N$ отфильтровывают, промывают небольшим кол-вом пиридина, растворяют в ~20 *мл* воды, перемешивают 1 час, нагревают до 70°, горячий р-р подкисляют HCl (по конго), охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают дистил. водой и сушат. Маточные р-ры концентрируют в вакууме и кристаллизуют. В случае большого кол-ва примесей разбавляют 2—3 ч. воды и отгоняют азеотропную смесь пиридин-вода при нормальном давлении или в вакууме. Остаток (0,33% по объему) разбавляют водой и подкисляют HCl (к-та) (по конго). Продукт отделяют, промывают, сушат и получают 95%-ный I. Ф. Райцес

6Л355. **Получение новых эфиров 2-пиперидиларилметанолов.** Nouveaux esters de pipéridyl-2 aryl méthanols et leur préparation. [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1205149, 29.01.60.—Стимулирующие деятельность центральной нервной системы 2-CH(R)OCOR′-пиперидины (β-форма) (I) (R — фенил или замещен. фенил, R′ — низший алкил или H) получены этерификацией соответствующих 2-CH(R)OH-пиперидинов. 22,4 *г* хлоргидрата (ХГ) β-формы II (R = *n*-$CH_3C_6H_4$), 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 200 *мл* $CH_3COCl$ кипятят 0,5 часа, охлаждают, осадок отделяют, промывают эфиром, сушат в вакууме, кристаллизуют из спирта и получают 18,1 *г* ХГ I, т. пл. 221—223°. В сходных условиях получены I (приведены R, R′, т. пл. в °С ХГ): *м*-$CH_3C_6H_4$, $CH_3$, 206,5—208 (из сп.); *o*-$CH_3C_6H_4$, $CH_3$, 229—231; *o*-$CH_3C_6H_4$, $CH_3$, 191; *n*-$ClC_6H_4$, $CH_3$, 222—223; *n*-$NO_2C_6H_4$, $CH_3$, 252 (из воды). С. Окунь

6Л356. **4, *o*-замещенные фенил-1-алканолпиперидины и их эфиры.** Parcell Robert F. 4,*o*-substituted phenyl 1-alkanol piperidines and esters thereof. [Parke,

Davis & Co.]. Пат. США 2891066, 16.06.59.—Соединения, обладающие гипотенсивным, противорвотным и депрессирующим действием на центральную нервную систему, общей ф-лы $o$-$XC_6H_4CHCH_2CH_2N(R)CH_2CH_2$ (I) (X = Cl, Br, алкокси-, алкенилокси- и алкилмеркаптогруппы с 1—3 атомами C; R — оксиалкил с 2—6 атомами C, который может быть этерифицирован низшими алифатич. к-тами с $\leqslant 4$ атомами C или карбаминовыми, N-алкил- и N,N-диалкилкарбаминовыми к-тами) получают: 1) восстановлением замещ. амидов глутаровой к-ты общей ф-лы $o$-$XC_6H_4CHCH_2CON(R)COCH_2$ (II) $H_2$ в присутствии металлич. катализаторов при 200—300° и давл. 200—300 *ат* или гидридами металлов, напр. $LiAlH_4$ и 2) р-цией I (R = H) с окисью этилена, реакционноспособными производными ω-окси- или ω-ацилоксиалкилов, содержащими 2—6 атомов C, а также с эфирами акриловой к-ты или галоидоангидридами или эфирами ω-галоидозамещ. карбоновых к-т ($C_2 - C_6$), с последующим восстановлением продуктов р-ции способами, применяемыми для восстановления II. 228 *г* $o$-$CH_3OC_6H_4CHO$ (III) и 436 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (IV) смешивают при 0° с 15 *мл* пиперидина (ПП), оставляют при 0—5° на 1 час, затем при 20—25° на 24 часа, прибавляют 200 *мл* безводн. спирта, охлаждают, фильтруют, осадок промывают 50%-ным спиртом до исчезновения желтой окраски, сушат и постепенно при перемешивании вносят в горячий р-р 350 *г* KOH в 240 *мл* воды; реакционную смесь перемешивают 45 мин. при 90—95°, разбавляют водой, промывают эфиром, медленно подкисляют 550 *мл* конц. HCl (к-той), охлаждают, фильтруют, промывают ледяной водой, сушат в вакууме при 60° и получают $o$-$CH_3O$-$C_6H_4CH(CH_2COOH)_2$ (V), т. пл. 186—190°. 147 *г* **V** растворяют в 300 *мл* воды и 100 *мл* конц. $NH_4OH$, р-р очищают активированным углем, нагревают 20 мин. в открытом сосуде при 200°, осторожно разбавляют 200 *мл* безводн. спирта, нагревают до кипения, прибавляют 400 *мл* горячей воды, перемешивают, охлаждают, фильтруют, осадок промывают ледяной водой, сушат в вакууме при 60° и получают **IIа** (X = $CH_3O$, R = H), т. пл. 122—125°. Тем же способом, употребляя вместо III $o$-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4CHO$ или $o$-$CH_3SC_6H_4CHO$, получают **IIб** (X = $OCH_2CH{=}CH_2$, R = H) и **IIв** (X = $CH_3S$, R = H). К суспензии 93 *г* $LiAlH_4$ в 3 *л* эфира за 2,5 часа при перемешивании прибавляют р-р 219 *г* **IIа** в 700 *мл* безводн. тетрагидрофурана (ТФ), перемешивают еще 2 часа, разлагают последовательно 98 *мл* воды, 73 *мл* 20%-ного р-ра NaOH и 318 *мл* воды, фильтруют, упаривают, остаток перегоняют в вакууме и получают **Iа** (X = $CH_3O$, R = H), т. кип. 115—118°/1,1 *мм*. Аналогично из **IIб** получают **Iб** (X = $OCH_2$-$CH{=}CH_2$, R = H). **IIв** восстанавливают в **Iв** (X = $CH_3S$, R = H) $LiAlH_4$ в среде эфир-диоксан. К смеси 17,5 *г* Li (проволока) в 500 *мл* эфира при охлаждении и перемешивании быстро прибавляют р-р 252 *г* $o$-$BrC_6H_4$-$OC_2H_5$ в 350 *мл* эфира, кипятят при перемешивании 1 час, прибавляют 189 *г* N-бензилпиперидона-4 в 250 *мл* эфира, перемешивают ½ часа, затем осторожно прибавляют 250 *мл* воды, отделяют эфирный слой, промывают его водой (200 *мл* × 3), экстрагируют разб. HCl (к-той), кислый экстракт подщелачивают, извлекают эфиром и получают 300 *г* N-бензил-4-($o$-этоксифенил)-пиперидола-4, который растворяют в 350 *мл* $(CH_3CO)_2O$, р-р кипятят ~30 мин, упаривают в вакууме, к остатку прибавляют лед. воду и избыток разб. р-ра NaOH и экстрагируют эфиром N-бензил-4-$o$-этоксифенил-1,2,5,6-тетрагидропиридин (VI), т. кип. 175—185°/0,6 *мм*. 190 *г* **VI** в 500 *мл* $CH_3COOH$ гидрируют $H_2$ (4 *ат*) над 5 *г* 5%-ного Pd/C, фильтруют от осадка, прибавляют 70 *мл* конц. HCl (к-ты), упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, р-р промывают эфиром, водн. слой подщелачивают р-ром NaOH и экстрагируют эфиром **Iг** (X = $C_2H_5O$, R = H), т. кип. 118—120°/1,3 *мм*. К смеси 450 *г* $o$-$ClC_6H_4CHO$ (**VII**), 735 *г* $CNCH_2COOC_2H_5$ (**VIII**) и 500 *мл* безводн. спирта прибавляют 15 *мл* ПП, оставляют на 24 часа, охлаждают, фильтруют, промывают 50%-ным спиртом, растворяют в смеси 1 *л* $CH_3COOH$, 1 *л* воды и 1 *л* конц. HCl (к-ты) и кипятят 72 часа, отгоняя часть р-рителя; затем охлаждают, фильтруют, осадок растворяют в 6 *л* водн. р-ра 270 *г* NaOH, кипятят, очищают активированным углем, фильтруют, подкисляют конц. HCl (к-той) и получают $o$-$ClC_6H_4CH(CH_2$-$COOH)_2$ (IX), т. пл. 173—178°. Смесь 385 *г* **IX** и 226 *мл* конц. $NH_4OH$ нагревают в открытом сосуде до 225°, выливают в лед, фильтруют, осадок растворяют в $CHCl_3$, промывают р-ром $NaHCO_3$, водой и $CHCl_3$, перегоняют и получают **IIг** (X = Cl, R = H), т. пл. 169—172°, который восстанавливают $LiAlH_4$ в среде эфир-диоксан в **Iд** (X = Cl, R = H), т. кип. 94—98°/0,4 *мм*. Тем же способом из $o$-$BrC_6H_4CHO$ и **VIII** получают **Iе** (X = Br, R = H). Р-р 16 *г* **Iа** и 10 *г* $CH_2{=}CHCO_2CH_3$ в 50 *мл* безводн. спирта оставляют на 4 дня при 20—23°, прибавляют 150 *мл* $C_6H_6$, упаривают, остаток разбавляют 300 *мл* эфира и при перемешивании прибавляют к суспензии 6 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* эфира; смесь перемешивают еще 20 мин., разлагают последовательным прибавлением 6 *мл* воды, 5 *мл* 20%-ного р-ра NaOH и 22 *мл* воды, фильтруют, упаривают и получают **Iж** (X = $CH_3O$, R = $CH_2CH_2CH_2OH$), т. пл. 109—110° (из бзл.-петр. эф.). Смесь 38,2 *г* **Iа**, 19,5 *г* $BrCH_2(CH_2)_2COOC_2H_5$ и 200 *мл* $C_6H_6$ кипятят при перемешивании 16 час., отгоняют 150 *мл* $C_6H_6$, к остатку прибавляют 600 *мл* эфира, фильтруют, упаривают до ~200 *мл* и восстанавливают $LiAlH_4$ (также, как при синтезе **Iж**); получают **Iз** [X = $CH_3O$, R = $(CH_2)_3CH_2OH$], т. пл. 77—79° (из $C_6H_6$-петр. эф.). Аналогично получены **Iи** [X = $C_2H_5O$, R = $(CH_2)_3CH_2OH$], хлоргидрат (ХГ), т. пл. 134—136° [из *изо*-$C_3H_7OH$ (ИПС) + эф.], и **Iк** [X = Cl, R = $(CH_2)_3CH_2OH$], ХГ **Iк**, т. пл. 163,5—165° (из ИПС + эф.). Р-р 13 *г* **Iа** и 3,5 *г* окиси этилена в 25 *мл* спирта оставляют на 16 час. при охлаждении, прибавляют 200 *мл* безводн. спирта, упаривают, к остатку добавляют р-р HCl (газ) в ИПС и получают ХГ **Iл** (X = $CH_3O$, R = $CH_2CH_2OH$), т. пл. 163—164,5°. Смесь 30 *г* **Iа**, 16,5 *г* $BrCH_2(CH_2)_3CH_2OOCCH_3$ (**X**) и 150 *мл* $C_6H_6$ перемешивают при кипении 18 час., разбавляют до 500 *мл* безводн. эфиром, фильтруют, упаривают, к остатку прибавляют р-р 2 *г* $CH_3ONa$ в 400 *мл* $CH_3OH$, р-р вновь упаривают, остаток разбавляют до 500 *мл* безводн. эфира, промывают водой, сушат $MgSO_4$, упаривают, остаток растирают в смеси эфир-петр. эфир и получают **Iм** [X = $CH_3O$, R = $(CH_2)_4CH_2OH$], т. пл. 82—83° (из эф. + петр. эф.). Аналогично получены: **Iн** [X = $C_2H_5O$, R = $(CH_2)_4$—$CH_2OH$], ХГ, **Iн** — т. пл. 151—152°; **Iо** [X = $OCH_2$—$CH{=}CH_2$, R = $(CH_2)_4$—$CH_2OH$], **Iп** [X = Cl, R = $(CH_2)_4CH_2OH$], ХГ, т. пл. 146—147° (из ИПС + эф.) и **Iр** [X = $CH_3S$, R = $(CH_2)_4CH_2OH$]. Р-р 18 *г* $CH_3OOCCH_2(CH_2)_3COCl$ в 300 *мл* $C_6H_6$ быстро при перемешивании прибавляют к р-ру 38,5 *г* **Iа** в 400 *мл* $C_6H_6$, оставляют на 20 мин., фильтруют, упаривают до 75 *мл*, разбавляют эфиром до 250 *мл*, медленно при перемешивании прибавляют к 12 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* эфира, кипятят при перемешивании 1,5 часа и после обычной обработки получают **Iс** [X = $CH_3O$, R = $(CH_2)_5CH_2OH$], ХГ, т. пл. 150—151° (из ИПС + эф.). Аналогично получены **Iт** [X = $C_2H_5O$, R = $(CH_2)_5CH_2OH$], ХГ, т. пл. 139—140° (из ИПС + эф.) и **Iу** [X = Cl, R = $(CH_2)_5CH_2OH$], ХГ, т. пл. 130—133° (из ИПС + эф.). Смесь 30 *г* **Iм**, 11 *г* $NH_2COOC_2H_5$ и 85 *г* толуола нагревают до кипения, отгоняют 20 *мл* р-рителя, прибавляют 2 *г* изопропилата Al, отгоняют образующийся в р-ции ИПС, к остатку прибавляют 500 *мл* $C_6H_6$, встряхивают 2 раза с горячей водой, фильтруют через диатомит, отделяют бензольный слой, упаривают до 150 *мл*, разбавляют петр. эф., охлаждают, фильтруют, получают карбаминовый эфир (КЭ) **Iм**, который р-ром HCl в ИПС пре-

вращают в ХГ. Аналогично получены КЭ Iи и Iн. 22 *г* Iн и 7 *г* $C_2H_5NCO$ в 75 *мл* $C_6H_6$ оставляют при 20—23° на 4 дня, упаривают и N-этилкарбаминовый эфир. А. Е.

**6Л357. Фармацевтические препараты.** Micucci Dominic D., Avakian Souren, Brendel Robert R., Martin Gustav J. Pharmaceuticals. [The National Drug Co.]. Пат. США 2874189, 17.02.59.—По пат. 2874160 соединения общей ф-лы $XC_6H_4CH(R)CH(R')COR''$ (I) (R — H, низший алкил, R′ — аллил, циклопентил или циклопентенил, R″ — пирролидил, пиперидил, морфолил, X — H, галоид, низшие аллил, или алкоксигруппа), обладающие снотворным и седативным действием, получают конденсацией аллил-, циклопентил- или циклопентенилгалоида с диалкильным эфиром малоновой к-ты или алкильным эфиром ацетоуксусной к-ты в органич. р-рителе в присутствии эквимолярного кол-ва Na, алкоголята Na или NaH с последующей конденсацией полученного продукта с соответствующим α-фенилалкилгалоидом, гидролизом в спирт. р-ре щелочи, декарбоксилированием, обработкой $SOCl_2$ или $PCl_5$ и р-цией полученного галоидангидрида замещ. жирной к-ты с соответствующим амином. 62,5 *г* малонового эфира прибавляют при перемешивании к суспензии 22,2 *г* $CH_3ONa$ в 250 *мл* сухого толуола, прибавляют по каплям в течение 2 час. 55 *г* *n*-ксилилхлорида, нагревают 2 часа, охлаждают, фильтруют, подкисляют сухим HCl (газом), фильтруют через диатомит и получают 60 *г* диэтилового эфира *n*-ксилилмалоновой к-ты, т. кип. 112—120°/0,5 *мм*, который обрабатывают в 200 *мл* сухого толуола 13 *г* $CH_3ONa$ и 27,5 *г* бромистого аллила и получают диэтиловый эфир аллил-*n*-ксилилмалоновой к-ты (II, III к-та), т. кип. 118—123°/0,3 *мм*. 59 *г* II гидролизуют 59 *г* KOH в смеси 90 *мл* воды и 59 *мл* спирта, продукт декарбоксилируют, обрабатывают $SOCl_2$, перегоняют и получают 26,5 *г* хлорангидрида III, т. кип. 89—91°/0,3 *мм*. Р-р 24 *г* хлорангидрида III в 50 *мл* сухого эфира прибавляют по каплям при перемешивании к р-ру 18 *г* пиперидина в 200 *мл* эфира, перемешивают 2 часа, оставляют на 16 час. и фильтруют. Фильтрат промывают водой, сушат $Na_2SO_4$, перегоняют и получают I (R = H, R′ — аллил, R″ — пипередил, X = *n*-$CH_3$), т. кип. 160—162°/0,3 *мм*. Аналогично получены I (приведены R, R′, R″, X и т. кип. в °С/*мм*): H, аллил, морфолил, *n*-$CH_3$, 165—167/0,2; H, аллил, морфолил, *n*-F, 153—154/0,7; H, пирролидил, *n*-F, 140—142/0,65. По пат. 2874189. Соединения I (R′ — аллил, R″ = $NHNH_2$) (Ia) получают конденсацией галоидангидрида соответствующей к-ты с гидразином с последующим гидролизом и декарбоксилированием. 11,5 *г* металлич. Na добавляют при перемешивании небольшими порциями к 250 *мл* абс. спирта, медленно прибавляют 80 *г* малонового эфира, через 1 час кипятят, добавляют по каплям в течение 2 час. 60 *г* бромистого аллила, кипятят 2 часа при перемешивании, спирт отгоняют, остаток охлаждают, добавляют 125 *мл* воды, водн. слой отделяют, экстрагируют эфиром (6 × 20 *мл*), экстракт присоединяют к органич. слою, высушивают $Na_2SO_4$, перегоняют, и получают этиловый эфир аллилмалоновой к-ты (IV, V к-та), т. кип. 117—125°/30 *мм*. Из 28 *г* IV, 3,2 *г* металлич. Na в 80 *мл* абс. спирта и 17.8 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, получают 28 *г* диэтилового эфира бензил-V, т. кип. 108—116°/0,5 *мм*, который гидролизуют, декарбоксилируют, обрабатывают $SOCl_2$ и получают хлорангидрид аллилбензилуксусной к-ты (VI), т. кип. 78—82°/0,5 *мм*. 21 *г* VI добавляют по каплям при перемешивании к спирт. р-ру 16 *г* гидразина при ~0°, избыток гидразина отгоняют в вакууме, остаток смешивают с эфиром, промывают 20%-ным водн. HCl, кислые р-ры подщелачивают NaOH, экстрагируют эфиром, экстракт высушивают $Na_2SO_4$, перегоняют в вакууме и получают Ia (R = X = H), т. кип. 137—138°/0,15 *мм*. Получены также Ia (приведены R, X и т. кип. в °С/*мм*, или т. пл. в °С): $CH_3$, H, 145—147/0,08; H, *n*-F, 80—81; H, *o*-$CH_3$, 74—75. Л. Стекольников

**6Л358. Новые ганглиоблокирующие средства.** Mizzoni Renat H. New ganglionic blocking agents. [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2854456, 30.09.58.—Патентуются соединения общей ф-лы $R^3R^2N$-$CH_2CH_2C{=}CH{-}S{-}C({=}NR)NR'$ (I) (R, R′ — низшие алкилы, $R^2$ и $R^3$ — алкилы или вместе с атомом N образуют гетероциклич. радикал) и их четвертичные соединения, применяемые перорально или парентерально в виде таблеток, ампульных р-ров и др. лекарственных форм. Смесь 17,9 *г* 1,3-диэтил-2-тиомочивины, 37 *г* бромгидрата 1-бром-4-диметиламинобутанона-2 и 200 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа, р-ритель отгоняют, к остатку добавляют эфир, затем фильтруют, кристаллы промывают эфиром, переносят в *изо*-$C_3H_7OH$, охлаждают, фильтруют, дважды перекристаллизовывают из смеси спирт + эфир и получают бромгидрат I ($R = R' = C_2H_5$, $R^2 = R^3 = CH_3$) (Ia), т. пл. 198°. 15 *г* Ia растворяют в воде, подщелачивают р-ром NaOH, затем экстрагируют эфиром, экстракт высушивают $MgSO_4$, р-ритель отгоняют, остаток растворяют в 100 *мл* абс. спирта и добавляют 13 *г* $CH_3J$. Смесь кипятят 8 час., охлаждают, добавляют эфир, осадок отделяют, перекристаллизовывают из спирта и получают дийодметилат (ДИМ) I, т. пл. 189,5—190°. Аналогично получают I (приведены R, R′, $R^2$, $R^3$ или $NR^2R^3$ и т. пл. в °С бромгидрата и ДИМ): $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, 159—160, 177—178; $C_2H_5$, $C_2H_5$, пиперидил, 212, 200—200,5; *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, —, 156—157; *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, пиперидил, 201,5—203, 206—211. Л. Стекольников

**6Л359. Моногетероциклические соединения.** Mizzoni Renat Herbert. Monoheterocyclic compounds. [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2857393, 21.10.58.—Производные 2-иминотиазолидинона-4 (I тиазолидинон-4) и их соли, обладающие бактерицидным и противогрибковым действием и применяемые в виде таблеток, мазей, драже, р-ров, эмульсий и других лекарственных форм для наружного, перорального и парентерального введения, получают р-цией N,N-дизамещенной тиомочевины с $CH_3COOH$ или ее эфирами. Смесь 13,8 *г* 1,3-*бис*-(4-пропоксифенил)-тиомочевины, 5,8 *г* $ClCH_2COOH$ и 11 *г* $CH_3COONa$ в 150 *мл* абс. спирта нагревают 3,25 часа, фильтруют, оставляют при 0°, кристаллы растворяют в $C_6H_6$ при ~20°, непрореагировавшую тиомочевину отфильтровывают, отгоняют $C_6H_6$ и получают 2-(4′-пропоксифенилимино)-3-(4′-пропоксифенил)-I, т. пл. 96—98°. Аналогично получены (приведены в-во и т. пл. в °С): 2-(4′-аллилоксифенилимино)-3-(4′-аллилоксифенил)-I, 76—76,5; 2-(4-изопентоксифенилимино)-3-(4′-изопентоксифенил)-I, 132—133; 2-[4-(3-метилпентокси)-фенилимино]-3-[4′-(3-метилпентоксифенил]-I, 109—111; 2-(4-гептоксифенилимино)-3-(4′-гептоксифенил)-I, 97,5—98,5; 2-(4-бутоксифенилимино)-3-(4′-бутоксифенил)-I, 103—106; 2-(4-изобутоксифенилимино)-3-(4′-изобутоксифенил)-I, 142—145. Л. С.

**6Л360. Способ очистки *n*-аминобензолсульфамидо-4-метилтиазола.** Sasadi Béla, Herczegh Jenő, Daróczi Ivánné. Eljárás a *p*-amino-benzolszulfamidó-4-metiltiazol tisztítására. [Chinoin gyógyszer és vegyészeti termékek gyára]. Венг. пат. 143477, 1.03.57.—Для очистки *n*-аминобензолсульфамидо-4-метилтиазола (ультрасептил) (I) неочищ. продукт растворяют при т-ре ⩽ 75° в 10—15%-ном водн. р-ре соды, охлаждают до 5° и отделяют выделившиеся кристаллы I и соды. К р-ру 80 *мл* 35%-ного р-ра $NaHSO_3$ в 640 *мл* воды (pH 7) прибавляют 140 *г* технич. соды и при 70° 180 *г* неочищ. I, охлаждают в течение 5—7 час. до 5°, выделившиеся кристаллы промывают 200 *мл* ледяной воды, суспендируют в 1 *л* воды и растворяют в 80 *мл* 40%-ного NaOH; р-р обрабатывают активированным углем, подкисляют HCl и получают 164 *г* чистого I, т. пл. 239—240°. С. Розенфельд

**6Л361. Аминометилбензимидазолы.** Engelhardt Edward L., Zell Howard C. Aminomethylbenzimi-

dazoles. [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2857391, 21.10.58.—Патентуется 4 способа получения 2-аминометилбензимидазолов, обладающих местноанестетич. и антифибриляторным действием. 1) 246 *г* 2-хлорметилбензимидазола добавляют к р-ру 11,1 *г* NaJ в 300 *мл* абс. спирта, добавляют 264,5 *г* этил-N-фенилглицината в 880 *мл* абс. спирта, кипятят 18,5 час., р-ритель отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают 6 н. HCl, затем NaOH, и извлекают $C_6H_6$, этил-N-R-N-фенилглицината (I, R всюду = 2-бензимидазолилметил) выход 57%, т. пл. 174—176° (из $C_6H_6$-гексан). 18,5 *г* I растворяют в 170 *мл* абс. $CH_3OH$, добавляют при 0° 82 *г* $NH(CH_3)_2$, нагревают 4 часа при 120°, р-ритель отгоняют, остаток кристаллизуют из водн. $CH_3OH$ и получают N-R-N-фенилглициндиметиламида II, выход 59% т. пл. 183—184°. 9,75 *г* $LiAlH_4$ добавляют к 220 *мл* сухого тетрагидрофурана (ТГФ), нагревают 30 мин., добавляют (30 мин.) р-р 11,5 *г* II в 320 *мл* сухого ТГФ, перемешивают 1 час при ~20°, нагревают еще 2,5 часа, добавляют 28,7 *г* этилацетата и 6 *мл* воды осадок собирают, промывают ТГФ, фильтрат выпаривают, остаток растворяют в разб. HCl и подщелачивают. Получают N-R-N-фенил-N′,N′-диметилэтилендиамин, выход 51%, т. пл. 188—190° (из водн. ТГФ). В близких условиях получают N-R-N-фенил-2-(1-пиперидил)-этиламин, т. пл. 149—150°. 2) К р-ру 0,46 *г* NaJ в ~20 *мл* $CH_2CN$ добавляют 10,15 *г* 2-хлорметилбензимидазола в 20 *мл* $CH_3CN$, 7,22 *г* дихлоргидрата N-фенил-N′,N′-диметилэтилендиамина (III, основание) и 5 *г* III в 20 *мл* $CH_3CN$, смесь кипятят 18.5 час., фильтруют, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток смешивают со 100 *мл* воды, осадок отфильтровывают, р-р подщелачивают и экстрагируют $C_6H_6$. Получают N-R-III, т. пл. 189—190°. Аналогично получают (указаны в-во и т. пл. в °C); N-R-N-фенил-N′,N′-диэтилэтилендиамины, 93—94; дипикрат N-R-N-фенил-N′,N′-ди-*н*-пропилэтилдиамина, 179—180; N-R-N-фенил-2-(1-пиперидил)-этиламин, 148—149; N-R-N-фенил-2-(4-морфолинил)-этиламин, 178—179; N-R-N-(*н*-хлорофенил)-III, 234—235; N-R-N-(*н*-хлорофенил)-2-(1-пиперидил)-этиламин, 228—229 (разл.); N-R-N-(*н*-метоксифенил)-N′,N′-диэтилэтилендиамин, 113—114; N-R-N-(*н*-метоксифенил)-2-(1-пиперидил)-этиламин, 174—175; N-R-N-(*н*-метоксифенил)-2-(4-морфолинил) этиламин, 166—167; N-(1-метил-R)-N-фенил-N′,N′-диэтилэтилендиамин, 89—90; N-(1-метил-R)-N-фенил-N′,N′-ди-*н*-пропилэтилендиамин; N-(1-метил-R)-N-фенил-2-(1-пиперидил)-этиламин, 124—125; N-(1-метил-R)-N-фенил-2-(4-морфолинил)-этиламин, 124—125; N-[5(6)-хлоро-R]-N-фенил-N′,N′-диметил-1,3-пропандиамин, 200—201; N-R-N-фенил-N′,N′-диметил-1,3-пропандиамин, 187—188; хлоргидрат N-(1-метил-R)-N-фенил-N′,N′-диметил-1,3-пропандиамин, 182—183; хлоргидрат N-[5(6)-хлоро-R]-III 162—163; N-[5(6)-хлоро-R]-фенил-N′,N′-диэтилэтилендиамина 107—108; хлоргидрат N-[5(6)-хлоро-R]-N-фенил-2-(1-пиперидил)-этиламин, 213—214; N-(5,6-дихлоро-R)-III; N-[4(7)-пропокси-R]-N-(2-этилфенил) N′-метил-N′-пропилэтилендиамина; N-[4(7)-бутил-R]-N-фенил-2-(1-пирролидил)-этиламин; N-(1-*н*-бутил-R) III, 101—102. 3) Смесь 10,7 *г* III, 1.57 *г* $LiNH_2$ и 100 *мл* толуола нагревают до удаления $NH_3$, охлаждают до ~20°, по каплям добавляют р-р 11,76 *г* 1-метил-2-хлорметилбензимидазола в 75 *мл* толуола, нагревают 1 час. LiCl отфильтровывают, толуольный слой промывают водой, экстрагируют 10%-ной HCl, экстракты подщелачивают NaOH, добавляют 200 *мл* эфира, промывают водой, эфир отгоняют, остаток обрабатывают р-ром 33 *г* пикриновой к-ты в 300 *мл* толуола, пикрат кипятят последовательно с двумя порциями (250 *мл*) разб. (3,7%-ной) HCl, осадок перекристаллизовывают из лед. $CH_3COOH$, получают 17 *г* пикрата N-(1-метил-R)-III, т. пл. 209—210° (разл.) основание т. пл. 95—95,5°. 4) 98,8 *г* 37%-ного р-ра $CH_2O$ добавляют по каплям при охлаждении и помешивании к р-ру 126,8 *г* $NaHSO_3$ в 366 *мл* воды, добавляют 100 *г* III, смесь нагревают 30 мин. при 100°, добавляют 125 *г* KCN, перемешивают, нагревают еще 1 час, затем охлаждают в течение 1 часа, экстрагируют 400 *мл* $C_6H_6$, экстракты высушивают над $Na_2SO_4$, отгоняют $C_6H_6$, остаток перегоняют, получают N-цианометил-III (IV), выход 53%, т. пл. 130—133°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5388, пикрат, т. пл. 138—139°, хлоргидрат, т. пл. 154,5—155,5°. 33 *г* IV добавляют по каплям к 65 *мл* конц. $H_2SO_4$ (15 мин. при т-ре < 50°), перемешивают 30 мин., переносят в ледяную воду, р-р подщелачивают 10 н. NaOH и экстрагируют $C_6H_6$, получают N-карбамилметил-III (V), выход 52%, т. пл. 111—112°. Смесь 4,42 *г* V, 3,9 *г* хлоргидрата 4-метил-1,2-фенилендиамина и 12 *мл* этиленгликоля кипятят 3 часа, охлаждают и переносят в 100 *мл* воды, р-р фильтруют через диатомит, затем подщелачивают NaOH, экстрагируют 150 *мл* $C_6H_6$, получают N-[5(6)-метил-R]-N-фенил-III, выход 57%, т. пл. 138—139°. Аналогично получают N-R-III, т. пл. 185—189°; хлоргидрат N-(5,6-диметил-R)-N-фенил-2-аминоэтилтриметиламмоний хлорида, т. пл. 152—153°; хлоргидрат N-[5(6)-хлоро-R]-N-фенил-2-аминоэтил триметиламмоний хлорида, т. пл. 179—180°. Л. Стекольников

**6Л362. Эфиры морфолина.** Wright Howard B., Moore Marjorie B. Morpholine ethers. [Abbott Labs]. Пат. США 2870151, 20.01.59.—Патентуются указанные эфиры, **имеющие при N группировку** —ROR′ (I), и способ их получения р-цией алкоксифенолятов (щел. или щел.-зем. металлов) или их замещенных с галоидалкилморфолином. (R — низший алкилен с ⩾ 2 атомами C; R′ — алкоксифенилгруппа, алкил которой содержит 2—7 атомов C и которая может содержать и другие заместители: алкил, алкенил, фенил, галоид, нитро-, окси-, алкокси-, морфолиналкокси-, аралокси-арилоксигруппу). П р и м е р ы: а) 110 *г* гидрохинона, 40 *г* NaOH в 350 *мл* воды и 123 *г* *н*-$C_3H_7Br$ кипятят 24 часа. Продукт р-ции экстрагируют 4 × 200 *мл* эфира, эфирный р-р извлекают 4 × 100 *мл* 10%-ным NaOH, подкисляют, упаривают и получают кристаллизующийся из нефтяного р-рителя монопропиловый эфир гидрохинона (II). К р-ру, полученному при нагревании 5,6 *г* KOH в 150 *мл* спирта, прибавляют 15,2 *г* II и при кипении вносят 16,3 *г* γ-морфолинопропилхлорида (III морфолинопропил) растворенного в небольшом кол-ве спирта. Смесь кипятят 24 часа, фильтруют, упаривают р-ритель в вакууме, маслянистый остаток подкисляют и промывают эфиром, водн. р-р подщелачивают 40%-ным NaOH, выделившееся масло извлекают эфиром. Р-ритель упаривают, в остатке получают γ-морфолинопропил-4-пропоксифениловый эфир, т. кип. 153°/0,55 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 165—166°. В аналогичных условиях получают следующие эфиры (указаны эфир, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. хлоргидрата в °C): III-4-*н*-бутоксифениловый (IV), 183—184/2,8, —; III-3-бутоксифениловый, 190—191/2,1, 131—133; III-2-*н*-бутоксифениловый, 193—194/4,3, 113—114; III-4-*втор*-бутоксифениловый, 166/0.8, 143—144; III-4-амилоксифениловый, 188/1,7. 170—172; III-4-гептоксифениловый, 200/0,7, —; III-2-этокси-5-пропенилфениловый, 195—196/2,5, 187—188; β-морфолиноэтил-4-*н*-бутоксифениловый. 201/9, —; III-2-хлор-4-бутоксифениловый, 204—205/3.2 (V), —. Исходный для синтеза V 2-хлор-4-бутоксифенол с т. кип. 151—152°/5,0 *мм* получают кипячением в течение 5 час. 16,6 *г* *п*-бутоксифенола с 14,7 *г* $SO_2Cl_2$ в 100 *мл* $C_6H_6$. Приведены примеры получения I р-цией алкоксифенолятов с дигалоидалкилами с образованием алкоксифеноксиалкилгалоида и взаимодействием последнего с морфолином. б) К 13 *г* δ-(4-бутокси)-феноксибутилбромида, растворенного в 100 *мл* сухого толуола, прибавляют 8,2 *г* морфолина, смесь кипятят 7 час., фильтруют и обрабатывают 10%-ной HCl (к-той). Водн. слой отделяют, подщелачивают, выделившееся масло извлекают эфиром, получают δ-морфолинобутил-4-бутоксифениловый эфир, т. кип. 165°/0,7 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 141—143°. Аналогично полу-

чают ε-морфолиноамил-4-бутоксифениловый эфир, т. кип. 165—170°/0,4 *мм*, т. пл. 40—41° (из эф.), хлоргидрат, т. пл. 164—166°. Алкоксифеноксиалкилгалоид, кроме упомянутой р-ции дигалоидалкилов с алкоксифенолятами, рекомендуют также получать взаимодействием последних с галоидгидринами и замещением HO-группы на галоид кипячением с $SOCl_2$, $PCl_3$ или галоидводородной к-той. Алкоксифеноляты получают, наряду с приведенными в примере (а) способом, действием на алкоксифенолы алкоголятами, гидридами или измельченным в р-ре толуола щел. металлом. Приведены константы следующих в-в: хлоргидрат III-2-этокси-5-*н*-пропилфениловый эфир, т. пл. 149°; III-4-γ-морфолинопропоксифениловый эфир, т. пл. 103—104°, дихлоргидрат, т. пл. 270—273°; III-3-γ-морфолинопропоксифениловый эфир, т. кип. 217—218°/1,6 *мм*. I применяют в виде солей (с HCl, $H_2SO_4$, лимонной к-той и другими) как анестезирующие средства. Особенно рекомендуемым в-вом с низкой токсичностью является **IV**·HCl, на основе которого готовят различные фармацевтич. составы: 1) **IV**·HCl 10%, бензиловый спирт 0,9%, вода добавляется в кол-ве, необходимом для инъекции; 2) **IV**·HCl 1,0%, метоцел (Methocel) 4,25%, пропиленгликоль 20,0%; вода в необходимом кол-ве; для приготовления анестезирующих кремов. **IV**·HCl может быть замешан в масло какао, спермацет, в суспензию с каламином или ZnO. Л. Клейменова

6Л363. **Способ получения 3,6-*бис*-(третичных аминоалифатических)-замещенных пиридазина.** Steck Edgar Alfred. 3,6-*bis*(tertiary-amino-aliphatic) substituted pyridazines, and their preparation. [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2858311, 28.10.58.—Синтезированы производные пиридазина (I), обладающие курареподобной активностью. Гидразид малеиновой к-ты нагревают с избытком $POCl_3$ или $POBr_3$ и выделяют 3,6-дихлор-I (II), т. пл. 69—70°, и 3,6-дибром-I, т. пл. 115—116°. Аналогично синтезируют 3,6-дихлор-4-метил-I, т. пл. 283—285°; 3,6-дихлор-4,5-диметил-I, т. пл. > 325°. К взвеси 4,7 *г* Na в 200 *мл* ксилола добавляют р-р 19,1 *г* 2-диметиламиноэтана в 100 *мл* ксилола, нагревают 1 час, обрабатывают р-ром 14,9 *г* II в 100 *мл* ксилола, нагревают еще 10 час., экстрагируют конц. HCl, экстракты концентрируют до небольшого объема в вакууме, подщелачивают 50%-ным NaOH, экстрагируют $CH_2Cl_2$ и получают 16,4 *г* 3,6-*бис*-R-I, (R — диметиламино), т. кип. 130—133°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4982; дийодметилат (ДИМ), т. пл. 241—242°. Аналогично получают: (указано в-во, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$ и т. пл. в °C производных): 3,6-*бис*-(2-R′)-I (где R′ — диэтиламино) 132—137/0,2, 1,4906; дипикрат (ДПК), 158—158,5, ДИМ, 229—229,5 (разл.); 3,6-*бис*-(2-R′-этокси)-4-метил-I, 140/3 × $10^{-5}$, 1,4911, дибромметилат (ДБМ), ~145; 3,6-*бис*-(2-дибутиламиноэтокси)-I, 192—195/0,15, 1,4853, ДПК, 149,5—150,5; 3,6-*бис*-(3-R′-пропокси)-I, 130—132/0,18, 1,4888, —; 3,6-*бис*-(3-R′-пропокси)-4-метил-I, ~129—132/1 × $10^{-4}$, 1,4891, —; 3,6-*бис*-(4-R′-бутокси)-I, ~125/3 × $10^{-5}$, 1,4972, —; 3-хлор-6-(4-R′-бутокси)-I, ~110/1 × $10^{-5}$, 1,5097, ДБМ 174—174,5; 3,6-*бис*-(4-R′-1-метилбутокси)-I, ~150—156/2 × $10^{-4}$, 1,4870, —; 3,6-*бис*-(5-R′-пентокси)-I, ~165/3 × $10^{-5}$, 1,4896; 3,6-*бис*-[2-(4-морфолинил)-этокси]-I, —, т. пл. 85,5—86°, —, —, 3,6-*бис*-[2-(2-R′-этокси)]-I, ~175/1 × $10^{-5}$, 1,4890; 3,6-*бис*-(2-R′-этилмеркапто)-I, 165—167/0,07, ДБМ, 205—206° (разл.); 3,6-*бис*-(3-R′-пропилмеркапто)-I, ~140/2,6 × $10^{-5}$, 1,5486, ДБМ, 184—184,5, 3,6-*бис*-(4-R′-бутилмеркапто)-4-метил-I, ~175/1 × $10^{-4}$, 1,5493, диоксалат, 181—183 (разл.); 3(3-R′-пропиламино)-6-(3-R′-пропокси)-I, ~175/1,8 × $10^{-5}$, 1,5118, —; 3,6-*бис*-(3-R-пропокси)-I, —, —, (т. пл. 37,5—38°), дихлоргидрат, 222—223, ДБМ 240—241; *бис*-(4-нитробензобромид), 190—192; 3,6-*бис*-(2-R-1-метилэтокси)-I, 88—89/0,001; 1,4879; ДБМ, 198,5—200,5 (разл.); 3,6-*бис*-(3-R-пропокси)-4,5-диметил-I, 120—122/0,0005, 1,4970; дихлоргидрат, 250,5—251,5; *бис*-(4-нитробензобромид), —, 207—208 (разл.); 3,6-*бис*-(3-R-пропокси)-4-метил-I, 114—116/0,0005, 1,4972, трифо[сфат], 155—156,5; 3,6-*бис*-(3-R′-1-метилпропокси)-I, 80—84/0,00045, 1,4930; ДБМ, 210 (разл.); 3,6-*бис*-[2-(1-мети[л]-2-пиперидил)этокси]-I, 175—177/0,0003, 1,5228; ДБМ 140—142; 3,6-*бис*-[3-(4-метил-1-пиперазинил)пропокси]-I, —, — (т. пл. 99,5—100°); тетрахлоргидрат, 222—224; 3,6-*бис*-[2-(4-метил-1-пиперазинил)-этокси]-I, —, — (т. пл. 116—117°), тетрахлоргидрат, 192—193 (разл.); 3,6-*бис*-[3-(1-пиперидил)-пропокси]-I, т. пл. 70—72°, ДИМ, т. пл. 196—198°. Л. Стекольнико[в]

6Л364. **Способ получения (2-алкил-4-аминопиримидил-5-метил)-изотиосемикарбазидов.** Сава Йосир[о], Хориути Махико. [Сионого сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2620, 18.04.59.—(2-алкил-4-аминопиримидил-5-метил)-изотиосемикарбазиды (I) получа[ют] р-цией 2-алкил-4-амино-5-галоидметилпиримидинов и[ли] их солей с тиосемикарбазидом в среде р-рителя. I пригодны в качестве промежуточных продуктов синтез[а] антигистаминных и противораковых препаратов. 9,7 [г] хлоргидрата 2-метил-4-амино-5-хлорметилпиримиди[на] прибавляют к 4,6 *г* тиосемикарбазида в 50 *мл* спирт[а], перемешивают при кипении до исчезновения тиосе[микарбазида], охлаждают, осадок отфильтровывают [и] кристаллизуют из $CH_3OH$, получают 10,5 *г* хлоргидрат[а] (2-метил-4-аминопиримидил-5-метил)-изотиосемикарба[зида], т. пл. 207° (разл.) [пикрат, т. разл. 169°]. С. Петров

6Л365. **Получение амида 3-метил-4-фталазонкарбоновой-1 кислоты.** Морисита Хироси, Накан[о] Санаэ, Сатода Исао, Йосида Дзиро, Мор[и] Кадзуо. [Нихон синъяку кибусики кайся]. Японск. пат. 3324, 4.05.59.—Амид 3-метил-4-фталазонкарбоновой-1 к-ты (I к-та), обладающий противотуберкуле[з]ным действием, получают действием $NH_3$ на I или е[е] производные. 0,62 *г* метилового эфира I растворяют [в] 100 *мл* 20%-ного р-ра $NH_3$ в $CH_3OH$, оставляют н[а] ~16 час. в закрытом сосуде и получают кристалли[ческий] амид I, т. пл. 274° (из $CH_3OH$). Вместо эфира I мож[но] применять хлорангидрид. К 1,2 *г* I добавляют $SO$-$Cl_2$, летучие продукты отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют $C_6H_6$; к экстракту прибавляют 100—200 *мл* 20%-ного р-ра $NH_3$ в $C_6H_6$, нагревают непродолжительное время; после охлаждения получают амид I, т. пл. 274° (из $CH_3OH$). В. Карате[ев]

6Л366. **Способ получения индолов и выделенн[ых] при синтезе продукты.** Taylor William Irvin[g]. Process for the manufacture of indoles and products obtained thereby. [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2877229, 10.03.59.—Аналог ибогаина (I) 0-этилдесметил-I (II) получен окислением I йодом ил[и] $CrO_3$, превращением образовавшегося лактама I (III) обработкой смесью $CH_3COOH$ и HBr в десметил-III (IV), этилированием IV и последующим восстановлением выделенного лактама II. Аналогично III получен лактам табернантина (V). К кипящей смеси 2 *г* I, 50 *мл* тетрагидрофурана и 40 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$ при перемешивании прибавляют за 1 час р-р 2,8 *г* йода в 40 *мл* тетрагидрофурана, охлаждают, извлекают 50 *мл* $CH_2Cl_2$, экстракт промывают р-ром $Na_2S_2O_3$, 2 н. $H_2SO_4$ и водой, сушат $Na_2SO_4$, упаривают, остаток кристаллизуют из спирта и получают III, т. пл. 218°, $[\alpha]^{25}D$ —9° ± 1 (в сп.). Аналогично получен V, т. пл. 312—315°. 0,5 *г* III, 7,5 *мл* $CH_3COOH$ и 1,5 *мл* 49%-ной HBr осторожно кипятят 3,5 часа в атмосфере $N_2$, охлаждают, прибавляют воду, осадок отделяют, кристаллизуют из спирта, сушат в вакууме и получают IV, т. пл. 275°. Р-р 0,5 *г* IV в 50 *мл* спирта, 0,2 *г* KOH и 0,3 *мл* $(C_2H_5)_2SO_4$ кипятят 1 час в атмосфере $N_2$, прибавляют 0,2 *г* KOH и 0,3 *мл* $(C_2H_5)_2SO_4$, кипятят еще 1 час, охлаждают, извлекают $CH_2Cl_2$, экстракт сушат $MgSO_4$, упаривают досуха и получают лактам II, т. пл. 218°, $[\alpha]^{25}D$ —11° ± 1 (в сп.). Р-р 0,24 *г* лактама II в 15 *мл* тетрагидрофурана кипятят 3 часа с 0,25 *г* $LiAlH_4$, охлаждают, прибавляют немного воды, фильтруют о[т]

осадка, упаривают и получают **I**, хлоргидрат т. пл. 260° (разл.), $[\alpha]^{24}_{D}$ —66,5° ± 1 (в сп.). Л. Стекольников

**6Л367. Усовершенствованный способ получения гетероциклических соединений.** Ash Anthony Stanley Fenton. Improvements in or relating to the production of heterocyclic compounds. [May and Baker Ltd]. Англ. пат. 845034, 17.08.60.—Патентуется способ получения 5-окситриптофана и его производных, обладающих терапевтич. активностью в отношении ЦНС и являющихся исходными продуктами для получения ряда медикаментов. К суспензии 200 *г* хлоргидрата (ХГ) 4 — бензилоксианилина в смеси 264 *мл* конц. HCl, 528 *мл* воды и 732 *г* толченого льда прибавляют в течение 10 мин. при —10 ± 2° и энергичном перемешивании р-р 62,4 *г* $NaNO_2$ в 136 *мл* воды, перемешивают 1 час при 0°, добавляют промытый к-той активированный уголь, фильтруют, фильтрат охлаждают до —8° и вводят при перемешивании р-р 500 *г* $SnCl_2$ в 760 *мл* конц. HCl. Перемешивают 2 часа при —8°, осадок отделяют, промывают водой, растворяют в 3 *л* спирта, осаждают добавлением 800 *мл* горячей воды и получают 168,5 *г* (79%) ХГ 4-бензилоксифенилгидразина (I основание), т. пл. 185—189°. 28 *г* полученного продукта суспендируют в 500 *мл* $CHCl_3$, перемешивают с 55 *мл* 2 н. NaOH в 100 *мл* воды, водный слой отделяют, экстрагируют $CHCl_3$ (2 × 100 *мл*). Хлороформные р-ры промывают водой, сушат $Na_2SO_4$, фильтруют, выпаривают при 30—35° и получают 23 *г* (97%) **I**. 6,1 *г* свежеперегнанного акрилового альдегида в 9,7 *мл* хлорбензола добавляют при 30° в течение 30 мин. при перемешивании к суспензии 24,2 *г* диэтилового эфира ацетиламиномалоновой к-ты в 37,5 *мл* хлорбензола, содержащих 0,25 *мл* 50%-ного р-ра NaOH. Через 30 мин. р-р нагревают и при 45° добавляют 23 *г* **I**, нагревают 1 час при перемешивании и 65—70°, затем добавляют к 440 *мл* 1 н. $H_2SO_4$, кипятят 6 час. при перемешивании, извлекают $CHCl_3$ (250 + 100 *мл*), вытяжки промывают горячей водой (3 × 100 *мл*), сушат $Na_2SO_4$, выпаривают до 100 *мл* при 40°, добавляют 300 *мл* петр. эфира, (т. кип. 40—60°), охлаждают, осадок растворяют в 200 *мл* $C_6H_6$, прибавляют 100 *мл* петр. эфира (т. кип. 60—80°), охлаждают, кристаллы отделяют, промывают 50 *мл* холодной смеси $C_6H_6$-петр. эфир (1 : 1), сушат при 55° и получают этиловый эфир α-ацетиламино-α-карбэтокси-β- (5- бензилоксииндолил-3)- пропионовой к-ты (II к-та), т. пл. 164—165°. 18 *г* **II** суспендируют в 85 *мл* воды в присутствии 8,5 *г* активированного угля, кипятят 4 часа, обесцвечивают активированным углем, фильтруют через фарфоровый фильтр, охлаждают до 10°, подкисляют 24 *мл* конц. HCl, осадок отделяют, промывают водой (3 × 30 *мл*), сушат в вакууме над силикагелем и получают 15 *г* (95%) II, т. пл. 144—146°. 15 *г* **II** суспендируют в 225 *мл* воды, кипятят при перемешивании в атмосфере $N_2$, до прекращения выделения $CO_2$ (~2 часа), охлаждают, добавляют 120 *мл* спирта, кипятят до полного растворения осадка, добавляют активированный уголь, фильтруют, осадок промывают 50 *мл* горячего 50%-ного спирта и получают α-ацетиламино-β-(5-бензилоксииндолил-3)-пропионовую к-ту (III), т. пл. 164—166°. Суспензию 11 *г* III в р-ре 12 *г* NaOH в 90 *мл* воды кипятят 24 часа, добавляют активированный уголь, фильтруют, добавляют при 70° 150 *мл* 2 н. HCl, охлаждают, осадок отделяют, промывают водой, сушат в вакууме над силикагелем и получают 6,9 *г* (71%) 5-бензилокситриптофана т. пл. 237—238°, из маточного р-ра получают дополнительно 2,2 *г* продукта, общий выход 94%. 0,4 *г* $PdCl_2$ и 1,7 *г* промытого к-той активированного угля, суспендируют в 157 *мл* воды, пропускают $H_2$ при ~20° и нормальном давлении, добавляют суспензию 14,2 *г* 5-бензилокситриптофана в 175 *мл* спирта, пропускают $H_2$ до насыщения, нагревают на паровой бане, фильтруют, осадок промывают водой (3 × 20 *мл*). Фильтрат выпаривают в вакууме в атмосфере $N_2$ до 20 *мл*, остаток растирают с 250 *мл* охлажд. спирта в атмосфере $H_2$, фильтруют, осадок промывают охлажденным спиртом (2 × 15 *мл*) и получают 6,9 *г* (69%) 5-окситриптофана, т. пл. 249—247°. Ю. Белый

**6Л368. Синтез куместрола и его эфиров.** Emerson Oliver H., Bickoff Emanuel M. Synthesis coumestrol and its esters. [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2884427, 28.04.59.—Обладающий эстрогенным действием куместрол [7′,6-диоксикумарино-(3′,4′—3,2)-кумарон] (I) получен р-цией ω-(2,4-диметоксифенил)-резацетофенона (II) с $CH_3OCOCl$ с последующей циклизацией образовавшегося 3-(2,4-диметоксифенил)-4,7-диоксикумарина (III) в присутствии хлоргидрата (ХГ) анилина. 3,1 *г* **II**, 50 *мл* ацетона, 2 *мл* $CH_3OCOCl$ и 8 *г* $K_2CO_3$ кипятят 4 часа, охлаждают, прибавляют 100 *мл* воды, подкисляют HCl, осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают, растворяют в ~20° *мл* $CH_3OH$ к р-ру прибавляют 20%-ный р-р KOH в $CH_3OH$ (до pH ~11), кипятят 10 мин. в атмосфере инертного газа, охлаждают, разбавляют водой, подкисляют HCl, осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из спирта и получают **III**, т. пл. 250—255°. Смесь 1 *г* **III** с 2 *г* ХГ анилина нагревают в атмосфере $CO_2$ 2,5 часа при 210—220°, охлаждают, промывают последовательно водой и ~10 *мл* этилацетата, и получают I (выход 60%). Полученный **I** и смесь 10 *мл* $(CH_3CO_2)O$ и 1 *г* $CH_3COONa$, кипятят несколько минут, переносят в воду, осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из $CH_3COOH$ и получают диацетат **I**, т. пл. 234—235°. Л. Стекольников

**6Л369. Способ получения 4,5,6,8-тетраоксихинолинкарбоновой-2 кислоты.** Огино Сюдзо. [Сэндзю сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2269, 15.3.60.—4,5,6,8-тетраоксихинолинкарбоновую-2 к-ту (I), применяемую в качестве промежуточного продукта в синтезе производных пиридо-(3,2-а)-феноксазина, пригодных для лечения глазной катаракты, получают циклизацией диэтилового эфира 2,4,5-триметоксианила α-оксоянтарной к-ты (II) при нагревании с последующим гидролизом эфирных групп и деметилированием. 140 *г* **II** нагревают при перемешивании в парафине в течение ~20 мин. при 240°, оставляют на 16 час., парафин сливают, осадок промывают эфиром, фильтруют, обрабатывают горячей водой при 100° и охлаждением выделяют 90 *г* этилового эфира 5,6,8-триметокси-4-оксихинолинкарбоновой-2 к-ты (III). 10 *г* III и 200 *г* HJ кипятят ~7 час., выливают в холодную воду, кристаллы отделяют, растворяют в разб. $NH_4OH$ осаждают разб. HCl, осадок отделяют, растворяют при кипении в разб. HCl (1 : 2), фильтруют, разбавляют 500 *мл* кипящей воды, оставляют на 16 час. и получают **7,4 ч. I**. С. Петрова

**6Л370. Усовершенствования способа получения фенантридиновых соединений.** Peak Douglas Archibald, Watkins Thomas Iswel, Nicholson John Stuart, Lowe James Loudon, Brodrick Gharles Isaac. Improvements in the preparation of phenanthridine compounds. [Boots Pure Drug Co. Ltd]. Англ. пат. 816236, 8.07.59.—Патентуемые усовершенствования способа получения соединений общей ф-лы (I) (R = H, $NH_2$, $R^1$, $R^3$, $R^4$-алкилы, одинаковые или разные), $R^2$ — алкил, арил или замещ. арил, X — анион) и в частности 2-амино-7-(2′-амино-6′-метил-4′-пиримидиламино)-9-*n*- аминофенилфенантридин- 10-1′-диметобромида (II), заключаются в изменении условий синтеза I и связанным с ним упрощении способа. Для II, получаемого ранее р-цией соли 2,7-диамино-9-*n*-нитрофенил-10-метилфенантридиния с солью 2-амино-4-хлор-1,6-диметилпиридиния (III) (**IIIа** метилсульфат, **IIIб** бромид) в среде минер. к-т и последующим восстановлением образующихся в-в, предложен способ получения в одну стадию р-цией III с солью 2,7-ди-

амино-9-*п*-аминофенил-10-метилфенантридиния (IV) (IVa бромид) в водн. среде при строгом соблюдении pH р-ции 0,8—1,5. При таком pH как показано на приводимом в патенте графике, кол-во II по отношению

R—(фенантридиний: $R^1\overset{+}{N}$=C—$R^2$)—NH—(пиридиний: $R^3$, $\overset{+}{N}R^4$, $NH_2$) $2X^-$ I

к побочным в-вам составляет 50%. Побочные в-ва, образующиеся при конденсации III с аминогруппами, находящимися во 2 положении ядра фенантридиния или в пара-положении заместителя $R^2$, а также одновременно при р-ции III с какими либо двумя или со всеми тремя $NH_2$-группами IV, получаются при данных условиях в наименьших кол-вах (~10—20%) по отношению к II. Для колич. определения образующихся в-в применяли электрофоретич. метод. Для определения pH < 1,0 авторы применяют ур-ние: $pH = -\log_{10} N\nu\pm$, где N конц-ия в-ва в *г-экв/л*, $\nu\pm$ коэф. ионной активности. Установлено, что т-ра р-ции не оказывает большого влияния на выход II, но повышение ее сокращает время взаимодействия. Для получения II с лучшими выходами исходные компоненты берутся в молярных соотношениях. П р и м е р ы. а) Смесь 19,8 *г* IVa с 13,5 *г* IIIa в 250 *мл* 0,3 н. HCl выдерживают при pH 0,6 и 56° 88 час., прибавляют конц. HCl в таком кол-ве, чтобы р-р стал 4 н., оставляют на ночь при 20°. Выделившийся побочный продукт отфильтровывают, р-р разбавляют 360 *мл* воды и доводят конц. $NH_4OH$ до pH 6,4, нагревают до кипения, прибавляют 60 *г* $NH_4Br$, выделившийся твердый продукт отделяют и снова растворяют в 1 *л* воды. Р-р нагревают до кипения и обрабатывают 40 *г* $NH_4Br$, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 20 *мл* спирта, кипятят дважды по 30 мин. с 300 *мл* $CH_3OH$ (для удаления непрореагировавшего IVa и побочных продуктов р-ции). Очищ. таким образом II отфильтровывают, промывают 2×40 *мл* $CH_3OH$ и сушат в вакууме, т. пл. >300°. б) Смесь 19,8 *г* IVa и 13,5 *г* IIIa растворяют в 250 *мл* 0,4 н. $H_2SO_4$, выдерживают при pH 1,1 и 56° 88 час. К полученному р-ру, доведенному до pH 6,0 конц. $NH_4OH$, прибавляют 20 *г* $NH_4Br$. Выделившийся осадок отфильтровывают, растворяют в 250 *мл* 4 н. HCl и дают р-ру постоять несколько часов, твердый продукт отделяют. фильтрат разбавляют 250 *мл* воды и доводят конц. $NH_4OH$ до pH 6,0. Реакционную смесь обрабатывают 45 *г* $NH_4Br$, выделившийся II снова растворяют в 1 *л* воды и осаждают добавлением 40 *г* $NH_4Br$, а далее очищают с помощью $C_2H_5OH$ и $CH_3OH$, как описано в примере (а). в) Р-р 950 *г* IVa и 576 *г* IIIб в 12 *л* 4 н. HCl, выдерживают 3 дня при 45° и pH 0,8, охлаждают до 20°, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают 500 *мл* 4 н. HCl. Объединенный р-р разбавляют 20 *л* воды. конц. $NH_4OH$ доводят pH до 6,8, нагревают до кипения, обрабатывают 2,8 *кг* $NH_4Br$, выделившийся твердый продукт отфильтровывают. растворяют в 20 *л* воды, к р-ру снова добавляют 800 *г* $NH_4Br$, отделенный II с помощью $C_2H_5OH$ и $CH_3OH$ очищают аналогично примеру (а). Для получения IVa смесь порошкообразных 12,6 *г* метилсульфата 2,7-динитро-9-*п*-нитрофенил-10-метилфенантридиния и 20 *г* восстановленного Fe обрабатывают 200 *мл* воды, содержащей 3 *мл* 5 н. HCl, перемешивают и нагревают с обратным холодильником 3 часа, после этого прибавляют 10 *г* восстановленного порошка Fe и продолжают нагревать еще 3 часа. К полученному р-ру при перемешивании прибавляют 1,4 *г* NaHCO, 5 мин. нагревают и горячим фильтруют. Фильтрат обрабатывают 20 *г* $NH_4Br$ и оставляют на ночь при 20°. Выделившийся IVa отделяют и перекристаллизовывают из 1% водн. р-ра $NH_4Br$. Л. Клейменова

**6Л371. Получение производных фентиазина.** H e b k ý J a r o m í r, R á d e k O t t o, K e j h a J i ř í. Způsob přípravy nových odvozenin fenothiazinu. Чехосл. пат. 89275, 15.03.59.—Патентуется способ получения производных фентиазина (I фентиазин), содержащих в положениях 1,3 галоид и в положении 10 аминоалкильную группу. 13,4 *г* 1,3-дихлор-I, 75 *мл* ксилола и 2,5 *г* 80%-ного $NaNH_2$ кипятят 2 часа, прибавляют по каплям в течение 1 часа 7 *г* N-диметиламино-*н*-пропилхлорида в 175 *мл* ксилола, кипятят 2 часа, непрореагировавший $NaNH_2$ разлагают водой, подкисляют HCl (к-той), водн. слой отделяют, подщелачивают $Na_2CO_3$ и экстрагируют $C_6H_6$. Из экстракта осаждают хлоргидрат 1,3-дихлор-10-(3′-диметиламинопропил)-I, выход 50—60%, т. пл. 192—193°. Получены также производные I (приведены заместители в положениях 1,3 и 10, выход в % и т. пл. в °C хлоргидрата): Cl, Cl, β-диметиламино-2-метилэтил, 60, 243; Cl, Cl, β-диметиламиноэтил, —, 238—239; Cl, Cl, β-диэтиламиноэтил, —, 204; Br, Br, γ-диметиламинопропил, 60, 167; Br, Br, β-диметиламинопропил, —, 231—233. Т. Зварова

**6Л372. Выделение алкалоидов, сопутствующих морфину, из растворов, полученных экстракцией мака.** B o g n á r R e z s ő, D. G a á l G y ö r g y, M é s z á r o s Z o l t á n, S z a b ó S á n d o r, Z e l l e r I s t v á n. Eljárás morphin társalkaloidáinak kinyerésére máknövény részeinek kivonatolása során kapott anyagból. [Alkaloida Vegyészeti Gyár]. Венг. пат. 145999, 15.02.60.—Водный экстракт из 100 *кг* коробочек мака, после выпаривания, экстрагируют спиртом, спирт отгоняют, к остатку прибавляют ~6 *л* воды, подщелачивают $NH_4OH$ до pH 9,1 и осаждают морфин 2 *л* $C_6H_6$. К бензольному р-ру прибавляют при 40° рассчитанное кол-во 25%-ной $H_2SO_4$ (определенное предварительным титрованием пробы 0,05 н. $H_2SO_4$ в присутствии метилового красного); кислый р-р оставляют на 24 часа при 0° и получают 18 *г* сульфата кодеина, основание, т. пл. 155—156°. Бензольный р-р повторно промывают 25%-ной $H_2SO_4$, экстракт объединяют с маточным р-ром, полученным после выделения сульфата кодеина, $C_6H_6$ отгоняют в вакууме, подщелачивают 25%-ной NaOH (по фенолфталеину), осадок (~150 *г*) растворяют в 500 *мл* горячего 96%-ного спирта, фильтруют через активированный уголь, оставляют на 24 часа, осадок отделяют, 2-кратно перекристаллизовывают из спирта и получают 5,72 *г* наркотина, т. пл. 174—175°; спирт. маточный р-р подкисляют спирт. р-ром винной к-ты, оставляют на 24 часа, кристаллы перекристаллизовывают из воды и получают битартрат тебаина, из которого действием р-ра NaOH получают 5,52 *г* тебаина, т. пл. 193—194°. Все маточные р-ры объединяют, подкисляют до pH 4, следы $C_6H_6$ отгоняют, остаток подщелачивают 25%-ной NaOH, экстрагируют 1,5 *л* $C_6H_6$ и из бензольного р-ра аналогичной обработкой выделяют дополнительно 9,8 *г* кодеина, 1 *г* наркотина и 0,4 *г* тебаина. С. Розенфельд

**6Л373. Замещенные третичной аминогруппой 1,5-иминоциклоалканы и их получение.** A r c h e r S y d n e y. Tertiary-amino-substituted 1,5-iminocycloalkanes and preparation thereof. [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2836598, 27.05.58.—Патентуется способ получения соединений общей ф-лы (I) (R — алкил с 1—6 атомами C, аралкил, фенил, замещ. фенил, бензил и другие, R′ и R″ — низшие алкилы или вместе с атомом N образуют гетероциклич. радикал, B — алкилен нормального или изостроения, Y = O, S или NX, X — низшие алкилы, алканоил, алкилкарбамил и другие; *m* = 1, 2), обладающие ганглиоблокирующим действием.

```
(CH2)m—CH—CH2
|      |5  4|
|      NR   CH—Y—B—NR'R"  I
|      |1  2|
CH2————CH—CH2
```

I (Y = NH) (Ia) получают конденсацией по Робинзону янтарного или глутарового диальдегида с первичным амином и

эфиром ацетондикарбоновой к-ты с последующим действием $H_2N—B—NR'R''$ (II) в присутствии дегидратирующего средства, напр. $ZnCl_2$, и каталитич. гидрированием полученного соединения. **I** ($Y = NX$, X — ацил) получают ацилированием **Ia** соответствующей к-той, ее ангидридом или галоидангидридом. Восстановлением N-ацильных производных $LiAlH_4$ получают N-алкильные производные. **I** ($Y = NCH_3$) получают также нагреванием **Ia** с $CH_2O$ и HCOOH. Смесь 30 *г* тропанона-3, 24 *г* **II** ($R' = R'' = C_2H_5$, $B = C_2H_4$), 1,2 *г* Pt-катализатора (из $PtO_2$) и 50 *мл* спирта взбалтывают в атмосфере $H_2$ 2,5 часа при 3,5 *ат*, катализатор отделяют, фильтрат перегоняют и получают **I** ($R = CH_3$, $R' = R'' = C_2H_5$, $B = C_2H_4$, $Y = NH$, $m = 1$), т. кип. 111—115°/0,5 *мм*, пикрат, т. пл. 163,5—166°, моногидрат трихлоргидрата (ТХГ), т. пл. 267—271°, дийодметилат (ДИМ), т. пл. 269°, дибромметилат (ДБМ), т. пл. 289—290°. Получены также I (приведены R, R', R'' или NR'R'', B, Y, *m*, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C, $n^{25}D$ и т. пл. в °C солей): $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCH_3$, 1, 120—123/0,8—1, 1,4871, трибромгидрат (ТБГ) 140, ДИМ, 242—244, ДБМ, 245—247, дийодэтилат (ДИЭ), 237—238; $CH_3$, $CH_3$, $CH_3$, $C_2H_4$, NH, 1, 101,5—103/0,5, 1,4880; —; $CH_3$, $CH_3$, $CH_3$, $C_2H_4$, $NCH_3$, 1, 104—107/1,2, 1,4900, ДИМ, 238—241; $CH_3$, пиперидил, $C_3H_6$, NH, 1, 141—150/0,5, —, —; $CH_3$, пиперидил, $C_3H_6$, $NCH_3$, 141—148/0,2, 1,5057, ДИМ, 222—223, трийодметилат, (ТИМ), 207—214; $CH_3$, пиперидил, $C_2H_4$, NH, 1, 132—133/0,5, —, ТХГ, 275—277, ДИМ, 239; $CH_3$, пиперидил, $C_2H_4$, $NCH_3$, 1, 118,5—126/0,07, —, ТБГ, 220—224,5, ДИМ, 259—266, ДИЭ, 215—219; $CH_3$, пирролидил, $C_3H_6$, NH, 1, 140—144/0,05, —, —; $CH_3$, пирролидил, $C_3H_6$, $NCH_3$, 1, 129—131/0,2, 1,5031, ДИМ, 226—228; $CH_3$, пирролидил, $C_2H_4$, NH, 1, 130—135/0,5, —, ДИМ, 290—293; $CH_3$, пирролидил, $C_2H_4$, $NCH_3$, 1, 122—124/0,3, 1,5055, ДИМ, 205—220; $CH_3$, пирролидил, $C_4H_8$, NH, 1, 142—148/0,3, 1,5038, —; $CH_3$, пирролидил, $C_4H_8$, $NCH_3$, 1, 138—140/0,2, 1,5029, —; $CH_3$, морфолил, $C_2H_4$, NH, 1, 133—135/0,4, 1,5066, ТХГ, 245—249,5, ДИМ, 264,5—265; $CH_3$, морфолил, $C_2H_4$, $NCH_3$, 1, 124—130/0,1, 1,5079, ТБГ, 252—254, ДИМ, 218—220; $CH_3$, $CH_3$, $CH_3$, $C_3H_6$, NH, 1, 112—114/0,7, 1,4990, пикрат (П), 230; $CH_3$, $CH_3$, $CH_3$, $C_3H_6$, $NCH_3$, 1, 106—112/0,5, 1,4885, П, 231; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_3H_6$, NH, 1, 120—125/0,1, 1,4862, П, 212; $CH_3$ $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_3H_6$, $NCH_3$, 1, 120—123/0,1, 1,4870, ДИМ, 222—227; $CH_3$, тропанил-3, $C_2H_4$, NH, 1, 178—186/0,6, —, —; $CH_3$, тропанил-3, $C_2H_2$, $NCH_3$, 1, 192—200/1,5, —, ДИМ, 273—274; $CH_3$, $CH_3$, $CH_3$, $C_2H_4$, 0,1, 85—85,5/0,9, 1,4836, диперхлорат, 243—246, ДИМ, 314—315, ДИЭ, 269—275; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, 0, 1, 101/0,07, 1.4758, ДИМ, 301—302; $CH_3$, пиперидил, $C_2H_4$, 0, 1, 106—109/0,07, —, ДИМ, 305; $CH_3$, пиперидил, $C_3H_6$, 0, 1, 115/0,1, —, ДИМ, 305; $CH_3$, пирролидил, $C_2H_4$, 0, 1, 134/2,8, 1,4932, ДИМ, 313—314; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, 0, 1, 109—112/0,25, 1.4775, ДИМ, 307—308; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_3H_6$, 0, 1, 94—96/0,2, —, ДИМ, 300; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, S, 1, —, —, —; $CH_3$, $CH_3$, $C_6H_5$, $C_2H_4$, NH, 1, 167—173/0,1, —, —; $CH_3$, $CH_3$, $C_6H_5$, $C_2H_4$, $NCH_3$, 1, 170—172/0,3. ДИМ, 264—267; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_6H_5$, $C_2H_4$, NH, 1, 174—177/0,6, —, 8-йодметилат (ИМ), 226—228; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_6H_5$, $C_2H_4$, $NCH_3$, 1, 174—178/0,5, —, ДИМ, 269—271, 8-ИМ, 235—238, ДИМ, 262—262,5, ДИЭ, 253—254; $C_6H_5CH_2$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, NH, 1, 161—168/0,25, 1; 5235, ТХГ, 264—266, ДИМ, 255—257; 4-$CH_3OC_6H_4CH_2$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, NH, 1, —, —, ТХГ, 277, 278, ДИМ, 229—230; 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, NH, 1, —, —, ТХГ, 234—237, ДИМ, 226—228; 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH_2$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, NH, 1, —, ТХГ, 275—276, ДИМ, 234—237; 4-$ClC_6H_4CH_2$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, NH, 1, —,—, ТХГ, 273—275, хлоргидрат, ХГ, 211—213; 2-$ClC_6H_4CH_2$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, NH, 1, —, —, ДИМ, 232—234; 2-$CH_3OC_6H_4CH_2$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, NH, 1, —, —, ТХГ, 248—251, ДИМ, 218,5—221,5; $C_6H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, NH, 1, 153—168/0,2, —, —; $C_6H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCH_3$, —, —, —; $CH_3$, пиперидил, $C_2H_4$, $NCSNHC_6H_5$, 2, 173—174,5, —, —; $CH_3$, пиперидил, $C_2H_4$, NH, 2, 285—287, —, ТХГ, 276; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCSHC_6H_5$, 1, 170,5—172, —, —; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCSNHC_6H_5$, 188—190, —, ТХГ, 270, ДИМ, 277—279; 2-$ClC_6H_4CH_2$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCSNHC_6H_5$, 1, 124—126, —, —; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCSNHCH_2CH{=}CH_2$, 1, 97—100, —, —; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCSNHC_2H_5$, 1, 122—124, —, —; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCSNHC_6H_4OC_2H_5$, 160—161, —, —; $C_6H_5CH_2$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCSNHC_6H_5$, 1, 138—139, —, —; 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH_2$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCSNHC_6H_5$, 1, 148—149, —, —; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCOCH_3$, 1, 142—144/0,09, 1,4980, П, 198—200; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NC_2H_5$, 1, 142/2, 1,4845; ДИМ, 230—231, ДИЭ, 226; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCOC_2H_5$, 1, 160/0,5, 1,4940, П, 173—176; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NC_3H_7$, 1, 119—126/0,1, 1,4835, П, 223, ДИМ, 203—209; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCOC_3H_7$, 1, 162—166/0,7, 1,4935, П, 194—196; $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NC_4H_9$, 1, 125—130/0,1, 1,4839, П, 208—210; $CH_3$, пирролидил, $C_2H_4$, NCOH, 1, 166—172/0,9, 1,5131, П. 192—194; $C_6H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCSNHC_6H_5$, 1, 161—163, —, —; $C_6H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NCOCH_3$, 1, 183—198/0,2, 1,5470, —; $C_6H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, $NC_2H_5$, 1, 180—184/0,9, 1,5370.

К. Смирнов

**6Л374. Способы получения новых четвертичных солей и их растворов.** Johnston Robert Goodman, Spencer Kenneth Eric Vincent. New quaternary salts, processes for their preparation and solutions thereof. [T. & H. Smith Ltd]. Англ. пат. 798648, 23.07.58.— Обладающие гипотенсивным действием соединения общей ф-лы (I) (R — ацил, X — остаток неорганич. к-ты,

```
⎡ CH₂──────────CH─────CH₂ ⎤
⎢ │              │        │  ⎥
⎢ │  C₆H₅COCH₂N⁺CH₃  HCOR  ⎥ X⁻   I
⎢ │              │        │  ⎥
⎣ CH₂──────────CH─────CH₂ ⎦n
```

*n* — валентность аниона) получены р-цией соответствующего эфира тропина с $C_6H_5COCH_2Cl$ и последующим обменом $Cl^-$ на другой анион. Р-р 330 *г* гоматропина в 1 *л* сухого $C_2H_5COCH_3$ кипятят с р-ром 204 *г* $C_6H_5COCH_2Cl$ в 200 *мл* $C_2H_5COCH_3$, через 10 мин. вносят 1 *г* затравки, кипятят еще 9 час., охлаждают, осадок отделяют, промывают 200 *мл* $C_2H_5COCH_3$, кристаллизуют из 4,9 *л* смеси спирт-ацетон (1 : 4) и получают 382 *г* **I** [$R = C_6H_5CH(OH)CO$, $X = Cl$] (**Ia**), т. пл. 195—197°. В сходных условиях получены **I** (приведены R, X, т. пл. в °C): $C_6H_5CO$, Cl, 196; $C_6H_5CH(CH_2OH)CO$, Cl, 187—188; $CH_3CO$, Cl, 199—200; *изо*-$C_3H_7CO$, Cl, 200; $C_6H_5$-$CH(OH)CO$, Br, 198—199,5; $C_6H_5CH_2CO$, Br, 199—200; $C_6H_5CO$, Br, 218; $C_6H_5CH(CH_2OH)CO$, Br, 185—186; $(C_6H_5)_2CHCO$, Br, 205—210; $(C_2H_5)_2CHCO$, Br, 199—200. К теплому р-ру 8,6 *г* **Ia** в 30 *мл* спирта прибавляют при встряхивании 3 *г* NaJ в 20 *мл* спирта, оставляют на 10 мин. при ~20°, прибавляют 200 *мл* воды, осадок отделяют, промывают водой, сушат и получают 9,28 *г* **I** [$R = C_6H_5CH(OH)CO$, $X = J$], т. пл. 190°. Получены также **I** [$R = C_6H_5CH(OH)CO$, $n = 2$, $X = SO_4$], т. пл. 215° (из этилацетата) и **I** [$R = C_6H_5CH(OH)CO$, $X = NO_3$], т. пл. 140—142° (из сп.-этилацетат). Л. С.

**6Л375. Новый способ циклизации и получаемые полициклические соединения ряда йохимбана.** Jolly Jean, Joly Robert. Nouveau procédé de cyclisation et composés polycycliques de la famille du yohimbane ainsi obtenus. [Les Labs Français de Chimiothérapie]. Франц. пат. 1212024, 21.03.60.« Для получения 17α-метокси-18β-ацетокси- 16β-метоксикарбонил-2,3-*секо*-3-оксо-20α-йохимбана (I), а также его замещенных в положениях 9, 10, 11 и 12 (в одном из них или одновременно в нескольких) группами OH, алкилом, алкоксилом или галоидом, напр. Cl или Br, 1β-карбокси-2β-метоксикарбонил-3α-метокси - 4β-ацетокси-6β-формилциклогексан (II) в виде соли с неорганич. или органич. основаниями, напр. с $NaHCO_3$, $KHCO_3$ или триэтиламином, конденсируют с незамещ. или замещ. триптамином, напр. с 6-метокситриптамином. Полученную 18β-ацетокси-17α-метокси - 16β-метоксикарбонил- 2,3-3,4-*дисеко*-4,21-дегидро-20α-йохимбанкарбоновую-3 к-ту (III) вос-

станавливают щел. боргидридом, напр. $NaBH_4$ или $KBH_4$, в 18β-ацетокси-17α-метокси-16β-метоксикарбонил-2,3-3,4-*дисеко*-20α-йохимбанкарбоновую-3 к-ту (**IV**); последнюю циклизируют нагреванием при 100—150° в присутствии или отсутствии р-рителя в **I**. В качестве новых соединений патентуются **I, IV** и 11-метокси-**IV**. Патентуемый способ позволяет избежать в синтезе резерпина применения в промышленном масштабе дорогого, токсичного и опасного диазометана. Примеры. В 50 *мл* воды вносят при 0—5°, размешивании и пропускании $N_2$ 5 *г* **II**, $[\alpha]^{20}D$ +42° (*c* 1; пиридин), и прибавляют 2,6 *мл* триэтиламина. К полученному р-ру в тех же условиях прибавляют 3,3 *г* 6-метокситриптамина, размешивают 45 мин. и прибавляют к полученному р-ру 11-метокси-**III** небольшими частями 0,75 *г* $KBH_4$, размешивают 5 мин. при 5°, дают нагреться до 15—20°, прибавляют 5 *мл* $CH_3OH$ и подкисляют до pH 5—6 разб. HCl. Оставляют на 30 мин. при 5°, фильтруют, промывают водой, сушат и получают 6,45 *г* (83%) 11-метокси-**IV**, $[\alpha]^{20}D$ —39° (*c* 0,5; пиридин), при 140—145° съеживается и дегидратируется в лактам при 150°, кислотное число 113°; растворима в разб. к-тах и щелочах. Аналогично из 5 *г* **II** и 2,7 *г* триптамина получают **IV**, $[\alpha]^{20}D$ —35,5° (*c* 0,5; пиридин), при 150° переходит в лактам. Смесь 3 *г* 11-метокси-**IV** и 3 *мл* диметилформамида нагревают 5—7 мин. при 150—155°, охлаждают до 15—20°, выливают в 30 *мл* ледяной воды, размешивают 30 мин., фильтруют, промывают водой, сушат при 80° и получают с выходом 96% 11-метокси-**I**, т. пл. 162° и 184° (после затвердевания), $[\alpha]^{20}D$ +31° ± 3 (*c* 0,5; сп.), число омыления 231,5. Аналогично циклизацией **IV** получают **I**, т. пл. 178—179°, $[\alpha]^{20}D$ —13° ± 1,5 (*c* 1; хлф.).

Ю. Вендельштейн

6Л376. **Способ получения нового производного резерпина.** Velluz Léon, Muller Georges. Procédé de préparation d'un nouveau dérivé de la réserpine. [Les Labs Français de Chimiothérapie]. Франц. пат. 1188181, 21.09.59.—Обладающий терапевтич. активностью и являющийся полупродуктом синтеза физиологически активных в-в ряда резерпина L-9,10-диметоксирезерпин (I) получен следующим рядом р-ций: 4,5,6-триметокситриптамин (II) конденсируют с метиловым эфиром (МЭ) 1β-карбоксиметил-2β-метоксикарбонил-3α-метокси-4β-ацетокси-6β-формилциклогексана (**III** к-та) и образовавшийся МЭ 18β-ацетокси-9,10,11,17α-тетраметокси - 16β - метоксикарбонил - 2-3,3-4-ди-*секо*-$\Delta^{4(21)}$-20α-йохимбенкарбоновой-3 к-ты (**IV**) действием $KBH_4$ в присутствии $CH_3OH$ превращают L-18β-ацетокси-9,10,11,17α-тетраметокси - 16β - метоксикарбонил - 3-оксо - 2-3-*секо*-20α-йохимбан (**V**). При омылении **V** получено соответствующее 18β-оксипроизводное (**VI**), которое действием $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $CH_3COOLi$ лактонизируют, выделенный L-лактон 18β окси-9,10,11,17α-тетраметокси - 3-оксо-16β-карбокси-2-3-*секо*-20α-йохимбана (**VII**) циклизируют и получают лактон 18β-окси-9,10,11,17α-тетраметокси - 16β-карбокси-$\Delta^{3(14)}$-20α-йохимбена (**VIII**). При восстановлении **VIII** $NaBH_4$ получают лактон 18β-окси-9,10,11,17α-тетраметокси-16β-карбокси-3α-20α-йохимбана (**IXa**), который переводят при помощи HCOOH в 3β-изомер (**IXб**). **IXб** подвергают метанолизу; образовавшийся 18β-окси-9,10,11,17α-тетраметокси-16β-метоксикарбонил-3β,20α-йохимбан (**X**) при этерификации хлорангидридом 3,4,5-триметоксибензойной к-ты (**XI**) образует **I**. Р-р 1,6 *г* **III** в 20 *мл* $CH_2Cl_2$ метилируют диазометаном, упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 4 *мл* тетрагидрофурана, к полученному р-ру МЭ **III** прибавляют р-р 0,95 *г* **II** в 20 *мл* тетрагидрофурана, оставляют на 0,5 часа при ~20°, упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 10 *мл* $CH_3OH$, к полученному р-ру **IV** прибавляют 0,25 *г* $KBH_4$, оставляют на несколько мин., прибавляют несколько капель $CH_3COOH$, охлаждают на льду, осадок отфильтровывают, промывают $CH_3OH$, сушат и получают 1,35 *г* **V**, т. пл. 230° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ —38° (*c* 0,5, хлф.). Из маточных р-ров получают еще 0,1 *г* **V**. К р-ру 9,3 *г* **V** в 50 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 50 *мл* 2 н. р-ра соды, кипятят 1 час, охлаждают, прибавляют воду, нейтрализуют 2 н. р-ром HCl, прибавляют NaCl до насыщения, экстрагируют этилацетатом, вытяжку промывают р-ром NaCl, фильтруют, упаривают досуха и получают 10 *г* неочищ. **VI**, которые растворяют в 50 *мл* $CH_3COOH$, прибавляют 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2,5 *г* $CH_3COOLi$, нагревают 3 часа при 75°, охлаждают, прибавляют воду, оставляют на 1 час, экстрагируют $CH_2Cl_2$, вытяжку промывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат $MgSO_4$, упаривают досуха, остаток кристаллизуют из $CH_3OH$ и получают 3,72 *г* **VII**, т. пл. 185°, $[\alpha]^{20}D$ +77° (*c* 0,5, сп.). Из маточных р-ров получают еще 0,615 *г* **VII**. 1,23 *г* **VII** и 4 *мл* $POCl_3$ кипятят 1,5 часа, упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в небольшом кол-ве ацетона, прибавляют при ~0° 0,5 *мл* воды, затем конц. $NH_4OH$ до pH 12, добавляют 12 *мл* воды, осадок отфильтровывают и получают 1,24 *г* **VIII**, к которым прибавляют 4 *мл* $CH_3OH$, несколько капель конц. р-ра HCl охлаждают до 0°, прибавляют небольшими порциями $NaBH_4$ до обесцвечивания р-ра (во время восстановления добавляют $CH_3OH$ во избежание образования густой массы); затем прибавляют воду, оставляют на 1 час при т-ре < 0°, осадок отфильтровывают, промывают водой и $CH_3OH$, сушат, суспендируют с $CH_3OH$, добавляют несколько капель $NH_4OH$, отфильтровывают, промывают водой, сушат и получают 1 *г* **IXa**, т. пл. 264°, $[\alpha]^{20}D$ —50°—100° (*c* 0,5, хлф.). Р-р 0,985 *г* **IXa** в 4 *мл* HCOOH кипятят 0,5 часа, выливают в воду, прибавляют конц. р-р $NH_4OH$ до pH 10, экстрагируют $CH_2Cl_2$, вытяжку промывают, сушат, упаривают, охлаждают, осадок отфильтровывают и получают 0,755 *г* **IXб**, т. пл. 320°, $[\alpha]^{20}D$ +10° (*c* 0,5, хлф.). 0,400 *г* **IXб** 11 *мл* $CH_3OH$ и 4 *мл* р-ра $CH_3ONa$ в $CH_3OH$ (из 4 *мг* Na) кипятят 2 часа, упаривают до 1 *мл*, экстрагируют $CH_2Cl_2$, упаривают досуха, остаток растворяют в 4 *мл* пиридина, к р-ру прибавляют 1 *г* **XI**, смесь нагревают в закрытом сосуде 16 час. при 75°, охлаждают, прибавляют 2 *мл* воды, оставляют на 1 час, добавляют 20 *мл* воды, экстрагируют $CH_2Cl_2$, вытяжку промывают HCl (к-той) и водой, затем р-ром $NH_4OH$ и водой, упаривают досуха, остаток растворяют в горячем $CH_3OH$, прибавляют несколько капель 2 н. р-ра $H_2SO_4$, осадок отфильтровывают, промывают $CH_3OH$, растворяют в ацетоне, прибавляют $NH_4OH$, осадок отфильтровывают, сушат при 90° и получают 0,410 *г* **I**, т. пл. 171—173°, $[\alpha]^{20}D$ —114° (*c* 0,5, хлф.).

С. Окунь

6Л377. **Способ получения производного дезерпидина.** Velluz Léon, Muller Georges. Procédé de préparation d'un dérivé de la déserpidine. [Les Labs Français de Chimiothérapie]. Франц. пат. 1189010, 28.09.59.—Обладающий терапевтич. активностью и являющийся полупродуктом синтеза физиологически активных в-в ряда резерпина 11-хлор-12-метоксидезерпидин (I) получен следующим рядом р-ций: 6-хлор-7-метокситриптамин (II) конденсируют с метиловым эфиром (МЭ) 1β-карбоксиметил-2β-метоксикарбонил-3α-метокси- 16β-метоксикарбонил- 2-3,3-4-ди-секо-$\Delta^{4(21)}$-20α-образовавшийся МЭ 18β-ацетокси-11-хлор-12,17α-диметокси - 16β-метоксикарбонил - 2-3,3-4-ди-секо-$\Delta^{4(21)}$-20α-йохимбанкарбоновой-3 к-ты (**IV**) действием $KBH_4$ в присутствии $CH_3OH$ превращают в 11-хлор-18β-окси-12,17α-диметокси-16β-метоксикарбонил - 3-оксо-2 3-*секо*-20α-йохимбан (**V**). При ацетилировании **V** получен α-18β-ацетокси-11-хлор-12,17α-диметокси - 16β-метоксикарбонил-3-оксо-2-3-*секо*-20α-йохимбан (**VI**), который циклизуют и получают L-18β-ацетокси-11-хлор-12,17α-диметокси - 16β-метоксикарбонил - $\Delta^{3(14)}$-20α-йохимбен (**VII**). При восстановлении **VII** образуется L-18β-ацетокси-11-хлор-12,17α-диметокси - 16β метоксикарбонил-3β,20α-йохимбан (**VIIIб**), отделяемый дробной кристал-

лизацией от 3-изомера (**VIIIa**); при частич. омылении **VIIIб** получают L-11-хлор-18β-окси-12,17α-диметокси-16β-метоксикарбонил-3β,20α-йохимбан (**IX**), при этерификации хлорангидридом 3,4,5-триметоксибензойной к-ты (**X**), переходящий в **I**. Р-р 2 *г* **III** в 20 *мл* $CH_2Cl_2$ метилируют $CH_2N_2$, упаривают в вакууме до 20 *мл*, к полученному р-ру МЭ **III** прибавляют 1,09 *г* **II**, оставляют на 15 мин. при ~20°, к полученному р-ру **IV** прибавляют 20 *мл* $CH_3OH$, охлаждают до 5°, прибавляют при перемешивании 0,55 *г* $KBH_4$, выдерживают 10 мин. при 5°, затем 10 мин. при 20°, отгоняют $CH_2Cl_2$, кипятят 1 час с обр. холодильником, прибавляют немного воды и HCl (к-ту) до pH 1, добавляют воду, экстрагируют $CH_2Cl_2$, вытяжку промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой, упаривают досуха и получают 1,8 *г* **V**, которые растворяют в 7,5 *мл* пиридина, прибавляют 4,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, нагревают 15 мин. при 70°, упаривают в вакууме досуха, остаток кристаллизуют из смеси этилацетат-эфир и получают 1,75 *г* **VI**, т. пл. 188°, $\alpha^{20}D$ +10° ± 5 (*c* 0,5; пиридин). 1,75 *г* **VI** кипятят 2 часа с 4 *мл* $POCl_3$, упаривают досуха, остаток растворяют в ацетоне, охлаждают, прибавляют $NH_4OH$, затем воду, отфильтровывают, промывают водой и $CH_3OH$, и получают 1,5 *г* **VII**, т. пл. 290°, $[\alpha]^{20}D$ −23° ± ± 5 (*c* 0,5; пиридин). Р-р 0,05 *г* **VII** в 1,5 *мл* $CH_3OH$ подкисляют несколькими каплями HCl (к-та), прибавляют $NaBH_4$ до обесцвечивания и 3 *мл* воды, оставляют на несколько мин., отфильтровывают, сушат и получают 0,045 *г* **VIIIa**, т. пл. 231° и 260°, $[\alpha]^{20}D$ −153° ± 5 (*c* 0,5; пиридин). К р-ру 1,8 *г* **VII** и 36 *мл* ацетона и 36 *мл* 20%-ного р-ра $HClO_4$ прибавляют 3,6 *г* Zn-пыли, размешивают 2 часа при ~20°, отделяют от Zn, нейтрализуют аммиаком, экстрагируют $CH_2Cl_2$, вытяжку сушат, упаривают досуха, остаток кристаллизуют из ацетона и получают 0,75 *г* **VIIIб**, т. пл. 311°, $[\alpha]^{20}D$ −129° ± 5 (*c* 0,5; пиридин). 1,17 *г* **VIIIб**, 47 *мл* $CH_3OH$ и 4,7 *г* $KBH_4$ кипятят 2,5 часа, упаривают до 10 *мл*, прибавляют 5 *мл* 50%-ного водного р-ра $CH_3OH$, осадок отфильтровывают, промывают водным $CH_3OH$, сушат и получают 0,75 *г* **IX** (7% $H_2O$), т. пл. 140° и 160°, $[\alpha]^{20}D$ −86° (*c* 0,5; пиридин). Смесь 0,23 *г* **IX**, 0,53 *г* **X** и 2,3 *мл* пиридина нагревают ~12 час. при 75°, прибавляют 1 *мл* воды, перемешивают, оставляют на 1,5 часа при 50°, экстрагируют $CH_2Cl_2$, вытяжку промывают HCl (к-та), аммиаком и водой, упаривают досуха, остаток кристаллизуют из водного $CH_3OH$ и получают 0,15 *г* **I**, т. пл. 183°, $[\alpha]^{20}D$ −129° ± 5 (*c* 0 5; хлф.).

С. Окунь

**6Л378. Способ получения замещенного дезерпидина.** Velluz Léon, Muller Georges. Procédé de préparation d'une déserpidine substituée. [Les Labs Français de Chimiothérapie]. Франц. пат. 1194842, 12.11.59.— Патентуется способ получения левовращающего 11-фтордезерпидина (**I**) по схеме: метиловый эфир 18β-ацетокси-11-фтор - 17α-метокси - 16β-метоксикарбонил-2,3:3,4-дисеко-$\Delta^{4(21)}$-20α-йохимбеновой-3 к-ты (**II**) → → 11-фтор-18β-окси - 17α-метокси-16β-метоксикарбонил-3-оксо-2,3-секо-20α-иохимбан (**III**) → 18β-ацетокси-11-фтор-17α-метокси- 16β-метоксикарбонил-3-оксо-2,3-секо-20α-йохимбан (**IV**) → 18β-ацетокси-11-фтор-17α-метокси-16β-метоксикарбонил-$\Delta^{3(14)}$-20α-йохимбен (**V**) → 18β-ацетокси-11-фтор-17α-метокси- 16β-метоксикарбонил-3β,20α-йохимбан (**VI**) → 11-фтор-18β-окси-17α-метокси-16β-метоксикарбонил-3β,20α-йохимбан (**VII**) → **I**. Суспензию 4,57 *г* пикрата 6-фтортриптамина (**VIII** основание) в $CH_2Cl_2$ обрабатывают избытком 10%-ного водн. р-ра литина, размешивают несколько минут и извлекают $CH_2Cl_2$; получают 1,68 *г* неочищ. **VIII**. Р-р 3,6 *г* 1β-карбоксиметил-2β-метоксикарбонил - 3α-метокси-4β-ацетокси-6β-формилциклогексана, $[\alpha]^{20}D$ +42,5° (*c* 1; пиридин) в $CH_2Cl_2$ обрабатывают при 0° р-ром $CH_2N_2$, упаривают до 20 *мл* в вакууме, прибавляют 1,68 *г* неочищ. **VIII**, оставляют на 1 час при ~20°, к полученному таким образом р-ру **II** прибавляют при 0° 40 *мл* $CH_3OH$ и 1 *г* $KBH_4$, размешивают 1 час при ~20°, кипятят 1 час, выливают в воду, извлекают $CH_2Cl_2$, вытяжку промывают HCl (к-та), водой, р-ром $NaHCO_3$ и водой и упаривают досуха; получают **III**, выход 3,7 *г* (неочищ.), т. пл. 186° (из эф.-этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ +35° (*c* 0,5; сп.). К 3,7 *г* неочищ. **III** прибавляют 10 *мл* пиридина и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на ночь при ~20°, выливают в воду, подкисляют HCl (к-та) до pH 1, извлекают $CH_2Cl_2$, вытяжку промывают HCl (к-та), водой, р-ром $NaHCO_3$ и водой и упаривают досуха; получают **IV**, выход 2,26 *г* (50%), т. пл. 162° и 194° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ 0° (*c* 0,25; пиридин). Смесь 1,31 *г* **IV** и 4 *мл* $POCl_3$ кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, остаток растворяют в $CH_2Cl_2$, промывают $NH_4OH$ и водой, упаривают досуха и остаток кристаллизуют из $CH_3OH$, к которому прибавлена 1 капля $NH_4OH$; получают **V**, выход 1,03 *г* (70%). К р-ру **V** (из 220 *мг* **IV**) в 3 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 0,5 *г* 2 н. HCl, охлаждают льдом, прибавляют постепенно до щел. р-ции $KBH_4$ и разбавляют водой; получают 18β-ацетокси-11-фтор-17α-метокси-16β-метоксикарбонил-20α-иохимбан, выход 180 *мл* (85% на **IV**), т. пл. 272° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ −72° (*c* 0,25; пиридин). Смесь 1,03 *г* **V**, 10 *мл* ацетона, 10 *мл* 65%-ной $HClO_4$, 2 *г* Zn-пыли и 0,1 *мл* р-ра $FeCl_3$ 45° Боме кипятят 30 мин., фильтруют, осадок извлекают $CH_2Cl_2$, вытяжку промывают водой, $NH_4OH$ и водой, упаривают досуха и остаток растирают с ацетоном; получают **VI**, выход 0,225 *г* (25%), т. пл. 310° (из $CH_2Cl_2$=$CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ −85° ± 10° (*c* 0,25; пиридин). К р-ру 250 *мг* **VI** в 7 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 125 *мг* $KBH_4$, кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, извлекают $CH_2Cl_2$, вытяжку промывают водой, высушивают, упаривают и остаток обрабатывают эфиром; получают **VII**, выход 220 *мг* (88%), т. пл. ~160°. К 200 *мг* **VII** прибавляют 2 *мл* пиридина и 450 *мг* хлорангидрида 3,4,5-триметоксибензойной к-ты, нагревают под $N_2$ 17 час. при 80—90°, охлаждают до 50—55°, прибавляют 2 *мл* воды, оставляют на 1 час при 50—55°, извлекают $CH_2Cl_2$ вытяжку промывают 2 н. $H_2SO_4$, водой, $NH_4OH$ и водой, высушивают, упаривают в вакууме и остаток обрабатывают эфиром; получают **I**, выход 175 *мг* (57%), т. пл. 261° (из водн. ацетона) или 167° (из эфира), $[\alpha]^{20}D$ −123° ± 10 (*c* 0,25, хлф.).

А. Травин

**6Л379. α,α-Дифенилпропионаты скопина и скополина.** Zaugg Harold E. Scopine and scopoline esters of alpha, alpha-diphenyl propionic acid. [Abbott Labs]. Пат. США 2927925, 8.03.60.—Соединения общей ф-лы $(C_6H_5)_2C(CH_3)COR$ (**Iа, б**) (а R-скопил, б R-скополил), обладающие спазмолитич. и седативным действием, блокирующие деятельность пищеварительных желез и применимые при лечении паркинсонизма, получают р-цией хлорангидрида α,α-дифенилпропионовой к-ты (**II** к-та) с эквимолярным кол-вом скопина (**III**) или скополина (**II**). Р-р 7,9 *г* **II** и 5,6 *г* $SOCl_2$ в 50 *мл* сухого $C_6H_6$ кипятят 2 часа, $C_6H_6$ и избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме и получают хлорангидрид **IV**, к которому прибавляют 5 *г* **III** и 30 *мл* пиридина, оставляют на 48 час. при ~20°, добавляют 50 *мл* воды, подщелачивают насыщ. р-ром $Na_2CO_3$ и экстрагируют эфиром. Вытяжку сушат $Na_2SO_4$, добавляют эфирный р-р HCl, продукт перекристаллизовывают из *изо*-$C_3H_7OH$ и получают хлоргидрат **Iа**, т. пл. 158—160°. Р-р 9,78 *г* хлорангидрида **II** в сухом $C_6H_6$ прибавляют по каплям при перемешивании в течение 10 мин. к смеси 6,1 *г* триэтиленамина и 6,2 *г* **IV** в 75 *мл* сухого $C_6H_6$, кипятят 18 час. извлекают разб. HCl (1 : 1), кислый р-р нейтрализуют насыщ. $Na_2CO_3$, экстрагируют $CHCl_3$. $CHCl_3$ отгоняют, остаток растворяют в абс. спирте, добавляют эфирный р-р HCl и получают хлоргидрат **Iб**, который перекристаллизовывают из *изо*-$C_3H_7OH$, сушат в вакууме над $P_2O_5$ при 100°, т. пл. 218—220°.

Ю. Белый

**6Л380. Способ получения гельветикозида.** Országh Stefan, Bauer Stefan. Spôsob získavania

helvetikozidu. Чехосл. пат. 92927, 15.12.59.—Гельветикозид (I) выделяют из надземной части растений *Erisymun canescent* (Roth.), собранного в период цветения. 10 *кг* сухого сырья в 100 *л* воды выдерживают ~170 час., фильтруют, повторно экстрагируют 60 *л* воды (2 × 48 час.), объединенные вытяжки концентрируют в вакууме, экстрагируют смесью $CHCl_3 + CH_3OH$ (3 : 1), остаток после упаривания подвергают многоступенчатой противоточной экстракции в системе толуол — *н*-бутанол — вода (3 : 1 : 4) и получают кристаллич. I, выход 0,21%, т. пл. 153—156° (из воды-$CH_3OH$-эф.), $[\alpha]^{22}D$ +32,3° ($CH_3OH$). Т. Зварова

6Л381. **Получение физиологически активных сульфопроизводных гетерозидов сапонина и танина и их солей.** Roubal Zdeněk, Placer Zdeněk, Slabochová Zdeňka. Způsob přípravy fysiologicky účinných sulfonačních zplodin heterosidů saponinu a taninu a jejich solí. Чехосл. пат. 93204, 15.12.59.—Гетерозиды сульфируют в среде органич. основания (пиридина, хинолина, α-пиколина и др.) с т. кип. > 110° хлорсульфоновой к-той, $SO_3$ или олеумом при т-ре 70—105°. Смесь 2100 *мл* сухого пиридина и 480 *мл* хлорсульфоновой к-ты нагревают до 90° и вводят при перемешивании 150 *г* сапонина или танина. Затем нагревают 30 мин. при 100—105°, выливают в 4000 *мл* горячего спирта, перемешивают 30 мин. при 60—70°, спирт декантируют, добавляют еще 3000 *мл* горячего спирта, операцию повторяют, промывают холодным спиртом (2 × 500 *мл*), осадок отделяют, растворяют в 2000 *мл* дистил. воды, подщелачивают 4 н. NaOH до pH 7—7,5, кипятят 30 мин. с 30 *г* активированного угля, фильтруют, добавляют NaCl до конц-ии 0,9%, затем добавляют 4000 *мл* спирта, осадок отделяют, промывают спиртом, эфиром, сушат на воздухе и получают Na-соль полисерного эфира сапонина, активность которого составляет 90% от активности гепарина. З. Смелый

6Л382. **Способ извлечения рутина из частей японской акации.** Bognár Rezső, Szabó Vince, Farkas Istvánné. Eljárás rutin kivonatolására japánakác részeiből. [Alkaloida Vegyészeti Gyár]. Венг. пат. 145409, 15.11.59.—Из отдельных частей японской акации рутин (I), после инактивации рутиназы (нагреванием), экстрагируют щел. р-ром соединения бора при pH 8,5—11,0 (9,0—10,5); экстракт обрабатывают ионитами в COOH-форме, неочищ. I растворяют в спирте, содержащем < 1% $C_6H_6$, р-р (для удаления хлорофила) обрабатывают сульфитной целлюлозой, предварительно прокипяченной в < 10%-ной HCl, нейтрализованной и высушенной. К 1000 *г* грубо измельченных частей растения, после пропарки (~20 мин. при 100—110°) прибавляют при 30—40°, 500 *мл* р-ра бората Na (из 6 ч. р-ра 49,6 *г* $HBO_3$ и 400 *мл* 1 н. NaOH, разбавленного до 1 *л* и 4 ч. 0,4 н. NaOH; pH 9,9) через 6 час. экстракт пропускают через колонку с 450 *г* амберлита IRC; из р-ра отделяют кристаллы неочищ. I. 500 *г* I растворяют в 4 *л* абс. спирта, содержащего 0,3% $C_6H_6$, прибавляют 10 *г* целлюлозы, кипятят 10 мин. осадок промывают, при 50—60° 500 *мл* спирта, фильтрат вливают в 45 *л* нагретой до 60—65° дистил. воды и получают очищ. I, выход 17,5%. С. Розенфельд

6Л383. **Получение кобаламинов.** Perlman David. Preparation of new cobalamins. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2842540, 8.07.58.—Обладающий свойствами витамина $B_{12}$ 4-бром-6-метоксибензимидазолцианкобаламин (I) получают действием на 4-бром-6-метоксибензимидазол *Propionibacterium arabinosum* в анаэробных условиях на соответствующих питательных средах. В. Иванова

6Л384. **Производные 13-метил-1,2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,16,17-тетрадекагидро - 15H-циклопента-(α)-фенантренол-17-онов-3.** Colton Frank B. Derivatives of 13-methyl-17-hydroxy- 1,2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,16,17-tetradecahydro-15H-cyclopenta[α] phenanthren-3-ones. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2840582, 24.06.58.—Обладающие гормональным действием 13-метил-20-RR′-21-OR-1,2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-тетрадекагидро- 15H-циклопента-(α)-фенантренол-17-оны-3 (I) (R = H, R′ = OH или ацилоксигруппа или RR′ = O, $R^2$ — ацил или H) получены след. рядом р-ций: эфирный р-р метилового эфира (МЭ) 13-метил-1,4,6,7,8,9,11,12,13,14,16,17-додекагидро-15H-циклопента (α)-фенантренол-3-она-17 насыщают при 0° $C_2H_2$ и получают МЭ 13-метил-17-этинил-1,4,6,7,8,9,11,12,13,14,16,17-додекагидро - 15H-циклопента-(α)-фенантрендиола-3,17 (II), т. пл. 181—182°, [α]*D* +65° (*c* 1; хлф.). II кипятят с водн. $CH_3OH$ и конц. HCl и получают 13-метил-17-этинил-1,2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,16,17-тетрадекагидро - 15H-циклопента- (α)-фенантренол-17-он-3, т. пл. 202—204°, [α]*D* —22,5° (*c* 1; хлф.), λмакс. 241 *мμ* (ε 17 100, $CH_3OH$), при гидрировании в присутствии $Pd/CaCO_3$ переходящий в соответствующее 17-винилпроизводное (III), т. пл. 169—171, [α]*D* +36° (в сп.). Действием $PBr_3$ на р-р III в $CHCl_3$ при 20° получен 17-(β-бромэтилиден) - 13-метил-1,2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,16,17-тетрадекагидро - 15H-циклопента - (α)-фенантренон-3, из которого кипячением с $CH_3COOK$ в ацетоновом р-ре и последующим хроматографированием на силикагеле выделены: 13-метил-17-винил-1,2,3,6,7,8,9,10,12,13,14-додекагидро-15H-циклопента (α) фенантренон-3, т. пл. 100—101°, [α]*D* +110,5° (*c* 0,66; хлф.) и 2 полиморфные формы 17-(β-ацетоксиэтилиден)-13-метил-1,2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,16,17-тетрадекагидро - 15H-циклопента (α) фенантренона-3 (IV), т. пл. 49—50° и 96—97°, [α]*D* +62,5° (*c* 1; хлф.), λмакс. 241 *мμ* (ε 17 800, $CH_3OH$). При действии на IV $OsO_4$ и последующем кипячении продукта р-ции с р-ром $Na_2SO_3$, а затем с р-ром KOH в $CH_3OH$ получен I (R′ = OH, R″ = $CH_3CO$) (Ia). Окислением Ia $CrO_3$ в пиридиновом р-ре (25° 12 час.) получен I (RR′ = O, R″ = $CH_3CO$), т. пл. 235°, [α]*D* +88° (*c* 1; хлф.), λмакс. 242 *мμ* (ε 17,700), при омылении дающий I (RR′ = O, R″ = OH), т. пл. 177—180°, [α]*D* +59,2° (*c* 0,816; хлф.). Получены также 21-ацетат Ia и диацетат Ia, т. пл. 194—196°, [α]*D* +13,5° (*c* 0,28; хлф.). Л. Стекольников

6Л385. **13-метил-17-винил - 1,2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,16,17-тетрадекагидро- 15H- циклопента-[a]-фенатренол-17-он-3.** Colton Frank B. 13-methyl-17-hydroxy-17-vinyl-1,2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,16,17 - tetradecahydro-15H-cyclopenta[a]phenanthren-3-one. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2838529, 10.06.58.—К р-ру 51 *г* 3-метилового эфира эстрадиола-3,17β в 1800 *г* эфира прибавляют при перемешивании 1900 *г* эфира, затем 1900 *г* жидкого $NH_3$ и 50 *г* Li, перемешивают 15 мин., прибавляют по каплям 200 *г* абс. спирта, $NH_3$ испаряют на паровой бане, прибавляют воду, водн. слой экстрагируют эфиром (3 × 1400 *г*), экстракты промывают водой, сушат $Na_2SO_4$, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из эфира-петр. эфира и получают 3-метокси-13-метил - 1,4,6,7,8,9,11,12,13,14,16,17-додекагидро-15H-циклопента-[a]-фенантренол-17β (I), т. пл. 111—114°. Р-р 10 *г* I, 5 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ и 83 *г* безводн. циклогексанона в 450 *г* толуола кипятят 2,5 часа, обрабатывают водой и 90 *г* насыщ. р-ра соли Рошеля, перегоняют с паром в течение 50 мин., осадок отделяют, сушат, перекристаллизовывают из эфира-петр. эфира и получают 3-метокси-13-метил-1,4,6,7,8,9,11,12,13,16,17-додекагидро-15H-циклопента - [a]-фенантренон-17 (II), т. пл. 131—133°. Р-р 12 *г* II в 260 *г* сухого толуола и 130 *г* эфира насыщают сухим $C_2H_2$, прибавляют в течение 2 час. при перемешивании р-р 12 *г* *трет*-$C_5H_{11}OK$ в 260 *г* *трет*-$C_5H_{11}OH$, и перемешивание в токе $C_2H_2$ продолжают в течение 5 час. Смесь промывают р-ром $NH_4Cl$ до кислой р-ции, затем водой и насыщ. р-ром NaCl, органич. слой сушат $Na_2SO_4$, концентрируют в вакууме до 250 *г*, прибавляют 500 *г* петр. эфира, оставляют на 1 час при 0° и фильтруют. Осадок перекристаллизовывают из эфира и получают 17-этинил-I, т. пл. 181—182°. К кипящему р-ру 28,5 *г* 17-этинил-I в 2800 *г* $CH_3OH$ и 1000 *мл* воды прибавляют в течение

2 мин. 240 *г* конц. HCl, кипятят 4 мин., оставляют на 1 час при ~20°, прибавляют 4000 *мл* воды и оставляют на длительное время при 0°. Осадок отделяют, сушат на воздухе, перекристаллизовывают из смеси этилацетат-петр. эфир и получают 13-метил-17-этинил-1,2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,16,17 - тетрадекагидро-15Н-циклопента-[а]-фенантренол-17-он-3 (III), т. пл. 202—204°. Р-р 23,5 *г* III в 2500 *г* диоксана и 245 *г* пиридина восстанавливают $H_2$ в присутствии 6 *г* 5%-ного $Pd/CaCO_3$. Катализатор отделяют, фильтрат концентрируют в вакууме, остаток растворяют в 2500 *г* эфира, промывают 1 н. HCl, водой и насыщ. р-ром NaCl и сушат $Na_2SO_4$. 200 *г* эфира отгоняют, остаток обрабатывают 800 *г* петр. эфира, оставляют при 0°, осадок отделяют, сушат на воздухе, перекристаллизовывают из этилацетата-петр. эфира и получают 17-винил-III, т. пл. 169—171°.

В. Иванова

**6Л386. Усовершенствованный способ получения 6-метилстероидов.** Ellis Bernard, Hill Betty Eunice, Petrow Vladimir, Williamson David Morton. Improvements in or relating to 6-methyl steroid compounds. [The British Drug Houses Ltd]. Англ. пат. 843353, 4.08.60.—6-метил-3-оксо-$\Delta^{4,6}$-стероиды андростанового и прегнанового ряда, получают действием на 3β-ацилокси- или 3β-5α-диокси-6-оксостероиды метилмагнийгалоидом в подходящем растворителе с последующим окислением и дегидрированием. Р-р 10,5 *г* 3β-ацетата-17α-этиниландростантриол-3β,5α,17β-она-6, т. пл. 245—247°, $[\alpha]^{21}D$ —103° (хлф.) в смеси 100 *мл* сухого тетрагидрофурана и 10 *мл* эфира, прибавляют к реактиву Гриньяра из 5,4 *г* Mg, 15 *мл* $CH_3J$ и 190 *мл* эфира, перемешивают 2 часа при ~20° и оставляют на 18 час. Затем обрабатывают разб. $H_2SO_4$, органич. слой промывают до нейтр. р-ции, сушат, р-рители отгоняют, остаток кипятят 30 мин. в 100 *мл* 2%-ного KOH в $CH_3OH$, прибавляют воду, осадок перекристаллизовывают из водн. $CH_3OH$ и получают 17α-этинил-6-метиландростантетраол-3β; 5α, 6, 17β (I) т. пл. 254—255°, $[\alpha]^{20}D$ —51° (*c* 1,01; сп.). Р-р 4 *г* I в 40 *мл* пиридина, прибавляют к р-ру 4 *г* $CrO_3$ в 40 *мл* пиридина, оставляют на ~16 час., продукт извлекают эфиром, перекристаллизовывают из водн. $CH_3OH$ и получают 17α-этинил-6-метиландростантриол-5α,6,17β-он-3 (II) т. пл. 246—248°, $[\alpha]^{22}D$ —36° (*c* 1,02; сп.). Р-р 1 *г* II в 25 *мл* спирта подкисляют 2-мя каплями конц. HCl, кипятят 30 мин., извлекают эфиром, экстракт промывают, сушат, р-ритель отгоняют, остаток кристаллизуют из водн. $CH_3OH$ и получают 17α-этинил-6-метил-Δ4,6-андростадиенон-3, т. пл. 200—201°, $[\alpha]D$ —58° (*c* 1,03; хлф.), λ(макс.), 290 *mμ* (lg ε 4,36). Получены также (приведены в-во, т. пл. в °C, *αD* в скобках приведены т-ра, конц-ия и р-ритель, λ(макс.) в *mμ* и log ε): 6-метил-Δ4,6-прегнадиендион-3,20, 152—154, +176° (22, 0,56; хлф.), 288,5, 4,37 6,17α-диметил-Δ4,6-андростадиенол-17β-он-3, 157—158, +38° (23, 0,52; хлф.), 290, 4,37; 6-метил-$\Delta^{4,6}$-андростадиендион-3,17, 164, +139° (21, 0,51; хлф.), 287, 4,37.

Ю. Белый

**6Л387. Галоидированные стероиды.** Laubach Gerald D. Halogenated steroids. [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2820736, 21.01.58.—Обладающие седативным, анестезирующим и аналгетич. действием Na-соли полусукцинатов 4-X-прегнанол-21-диона-3,20 (Iа—б; а X = = Cl, б, X = Br), 2-X-*алло*-прегнанол-21-диона-3,20 (Iв—г; в X = Cl, г X = Br) и 17-X-прегнанол-21-диона-3,20 (Iд—е; д X = Cl, е X = Br) получают галоидированием в соответствующих условиях полусукцината прегнанол-21-диона-3,20 (II) или *алло*-II с последующим действием $NaHCO_3$ на образовавшееся галоидопроизводное. Обладающая такими же свойствами Na-соль полусукцината 21-бромпрегнанол-3 она-20 (Iж) получена галоидированием предварительно защищенного в положении 3 прегнанол-3-она-20 (III), омылением выделенного галоидопроизводного и последующим действием на образовавшийся 21-бром-III янтарного альдегида и $NaHCO_3$. Р-р 0,2 *г* IIв 2 *мл* лед. $CH_3COOH$, нагревают при ~100°, прибавляют 700 *мл* *трет*-$C_4H_9OCl$, оставляют при ~100° на 1 час, охлаждают ~16 час., осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из смеси $CHCl_3 + CH_3COOC_2H_5$, обрабатывают разб. $NaHCO_3$, сушат сублимацией и получают Iа. Аналогично из *алло*-II получают Iв. К 1 ммолю II в 8 *мл* лед. $CH_3COOH$ прибавляют за 2 часа р-р 1,1 ммоля Br в 2,5 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 1 каплю 48%-ной HBr, добавляют 15 *мл* воды, охлаждают, осадок отделяют, сушат, перекристаллизовывают из этилацетата и получают 4-бром-II, который действием $NaHCO_3$ переводят в Iб. Аналогично из *алло*-II получают Iг. К 0,433 *г* II в 5 *мл* горячего $CHCl_3$ прибавляют 0,32 *г* N-бромсукцинимида, смесь нагревают до кипения, освещают лампой (5 мин.) охлаждают, осадок отфильтровывают, растворяют в $CHCl_3$, р-р промывают 10%-ным р-ром $NaHSO_3$ водой, упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из смеси эфир-гексан, обрабатывают $NaHCO_3$, сушат сублимацией и получают Iе. Действием N-хлорсукцинимида на II получают Iд. 6,5 *г* $CH_3ONa$ и 500 *мл* *н*-$C_3H_7OH$ нагревают до 60°, прибавляют 3,1 *г* III, нагревают до 70°, прибавляют 30 *мл* $(COC_2H_5)_2$, нагревают до 90°, охлаждают 2 часа до ~20°, осадок отделяют, промывают *н*-$C_3H_7OH$ (2 × × 50 *мл*), сушат в вакууме при 60° и получают Na-производное этилового эфира прегнанолонщавелевой к-ты (IV). К 1,06 *г* невысушенного IV и 5,25 *мл* $CH_3OH$ при 20° прибавляют 0,05 *г* $CH_3ONa$ и 0,13 *г* $Br_2$, перемешивают 2 часа при 20°, прибавляют при 20° за 30 мин. 6 *мл* воды, перемешивают 15 мин., осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают и получают 21-бром-III, который этерифицируют $(CH_2CO)_2O$ и выделенный 3-полусукцинат действием водн. $NaHCO_3$ V превращают в Iж.

Л. Городецкий

**6Л388. Получение производных кетостероидов.** Warnant Julien, Joly Robert, Mathieu Jean, Velluz Léon. Procédé de préparation de nouveaux dérivés des cétostéroïdes. [Les Labs' Français de Chimiothérapie]. Франц. пат. 1175415, 26.03.59.—Обладающие терапевтич. действием и являющиеся полупродуктами синтеза фармакологически активных в-в дигидроперекиси стероидов получены окислением соответствующих кетостероидов $H_2O_2$ в среде инертного органич. р-рителя. Окисляться способны любые кетогруппы, кроме находящихся в 11-положении или (если 21-группа ацетилирована) — в 20-положении. Взаимодействуя с к-тами в присутствии третичного основания дигидроперекиси образуют соответствующие эфиры, а со смесью $CH_3COOH$ и $H_2SO_4$ — тетроксаны. Водн. $CH_3COOH$ или р-р $NH_3$ в $CH_3OH$ превращают дигидроперекиси в исходные кетостероиды. К 300 *мл* 4,5%-ного р-ра $H_2O_2$ в безводн. эфире прибавляют 20 *г* ацетата прегнанол-3-диона-11,20 (I), р-р упаривают 60 час., пропуская $CO_2$ при 15—20°, остаток промывают дистил. водой, сушат в вакууме над $K_2CO_3$, промывают этилацетатом и эфиром, сушат в вакууме при 40° и получают 20 *г* 20-дигидроперекиси I (II), т. пл. 190°, $[\alpha]^{20}D$ +56° ± 2 (*c* 1; хлф.). В сходных условиях получены: 3-дигидроперекись ацетата прегнанол-21-триона-3,11,20, т. пл. 195—200°, $[\alpha]^{20}D$ +111,5° (*c* 1; ацетон), 3-дигидроперекись ацетата дезоксикортикостерона, т. пл. 183—184° и 3-дигидроперекись прогестерона, т. пл. 210°, $[\alpha]^{20}D$ +123° ± 2 (*c* 0,5; тетрагидрофуран). 0,5 *г* II растворяют в 2 *мл* $CH_3COOH$, содержащей 1% $H_2SO_4$ (66° Bé), оставляют на 6 час. при 20°, фильтруют, промывают $CH_3COOH$ и водой, сушат в вакууме при 60° и получают 20-тетроксан *бис*(ацетат прегнанол-3-она (II), т. пл. 270—280°, $[\alpha]^{20}D$ +89° (*c* 0,5; хлф.). 2 *г* II растворяют при 0° в 4 *мл* безводн. пиридина, прибавляют постепенно при 0° 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 20 час. при 0—5°, выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой, сушат

$MgSO_4$, упаривают в вакууме досуха, остаток промывают эфиром и получают диацетат **II**, т. пл. 80—85°, $[\alpha]^{20}D$ +32° ± 2 (*c* 1; ацетон). С. Окунь

6Л389. **Водорастворимые ионные эфиры прегнанолонов.** Figdor Sanford K., Laubach Gerald D. Water-soluble ionic esters of pregnanolones. [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2883323, 21.04.59.—Патентуется способ получения соединений обладающих снотворным, седативным, спазмолитич., аналгетич. и местноанестезирующим действием и применимых перорально, подкожно, внутривенно, внутримышечно и ректально в виде различных сложных лекарственных форм. 9,1 *г* дитиодиуксусной к-ты (I) и 18,1 *г* дибензилового эфира I нагревают ~16 час. на паровой бане в 50 *мл* дибутилового эфира, содержащего 2 *мл* конц. HCl, охлаждают, экстрагируют разб. р-ром $NaHCO_3$, экстракты подкисляют, экстрагируют эфиром, экстракт выпаривают, остаток обрабатывают 10 *мл* $SOCl_2$, нагревают 15 мин. на паровой бане, избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 35 *мл* диоксана, р-р добавляют медленно при перемешивании и охлаждении к 10 *г* прегнанол-3α-она-20 (II) в 100 *мл* пиридина, оставляют на ~16 час. при ~20° переносят в большой объем ледяной воды, избыток пиридина нейтрализуют HCl (к-той), осадок отделяют, промывают водой и сушат в вакууме. Полученный продукт растворяют в спирте, гидрируют при ~20° и 3 *ат.* в присутствии Pt-катализатора. Катализатор отделяют, фильтрат выпаривают досуха, остаток растворяют в холодном разб. р-ре $NaHCO_3$, осаждают подкислением HCl (к-той) и получают полудитиодиацетат II (III). 1 *г* III растворяют в эквив. кол-ве р-ра $KHCO_3$, фильтруют, сушат сублимацией и получают K-соль III. Л. Стекольников

6Л390. **Способ получения ненасыщенных 17-кетостероидов.** Wettstein Albert, Vischer Ernst. Verfahren zur Herstellung von ungesättigten 17-Ketosteroiden. [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 331974, 30.09.58.—Для получения 17-кетостероидов, содержащих двойную связь преимущественно в кольце А, соединения ряда прегнана или аллопрегнана, содержащие в положениях 3, 17 или 20 свободную или защищенную окси- или оксогруппу подвергают действию культур *Fusarium solani* (или *F. Caucasicum*), *Ventura chlorospora* (или *V. linicerae*), а также ферментами, полученными из последних. 4 *л*, культуральной жидкости, содержащей 30 *мл* кукурузного экстракта, 50 *г* пептона, 200 *мг* технич. глюкозы, разливают в 13 колб емкостью в 1 *л* и стерилизуют (рН 6,4). Затем инокулируют культурой *F. solani* и взбалтывают 48 час. при 25°, вводят в стерильных условиях **1,0 *г* прогестерона в 45 *мл*** ацетона, взбалтывают еще 48 час. и мицеллий отделяют. Р-р экстрагируют $CH_2Cl_2$ (1,5 *л*; 2×1 *л* и 2×0,5 *л*), экстракты промывают 0,1 н HCl (2×300 *мл*), 1%-ным р-ром $NaHCO_3$ (2×300 *мл*) 3 раза водой, сушат $Na_2SO_4$ и упаривают в вакууме. Частично закристаллизовавшийся остаток (1,4 *г*) хроматографируют на 30 *г* $Al_2O_3$, вымывая смесью $C_6H_6$-петр. эфир (6 : 4). Из элюата продукт выделяют кристаллизацией из ацетон-петр. эфира и получают $\Delta^{1,4}$-андростадиендион-3,17 (I), выход 80%, т. пл. 145—146°, $[\alpha]D$ +110° ± 4° (хлф.), +112° ± 4° (сп.). Аналогично I получают из $\Delta^5$-прегненол-3β-она-20. И. Кирмалова

6Л391. **Получение $\Delta^4$-прегненол-17α-диона-3,20.** Chemerda John M., Chamberlin Earl M., Tristram Edward W. Preparation of 4-pregnen-17α-ol-3,20-dione. [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2833796, 6.05.58.—$\Delta^4$-Прегненол-17α-дион-3,20 (I), т. пл. 213—218°, получают бромированием 3β-ацетокси-5α-хлор-*бис*-норхоланаля в $CHCl_3$ в присутствии $CaCO_3$. Полученный 3β-ацетокси-5α-хлор-20-бром-*бис*-норхоланаль, т. пл. 175—179°, $[\alpha]^{25}D$ +13,4°, обрабатывают HBr в диметилформамиде и получают 3β-ацетокси-5α-хлор-$\Delta^{17(20)}$-*бис*-норхоленаль, т. пл. 194—195°, который эпоксилируют надфталевой к-той в формиат 3β-ацетата 5α-хлор-17,20-эпоксипрегнандиола-3β,20, т. пл. 139—142°, $[\alpha]^{25}D$ −5,2°, гидролизом которого спирт. KOH получают $\Delta^5$-прегнандиол-3,17-он-20, т. пл. 205—210°. Последний действием конц. HCl превращают в 5α-хлорпрегнандиол-3β,17α-он-20 (II), т. пл. 205—210°, $[\alpha]^{25}D$ +1°. Окислением II $CrO_3$ в пиридине получают I. В. Иванова

6Л392. **$\Delta^4$-Прегнентриол-11β,17α,21-дион-3,20 и его эфиры.** Murray Herbert C., Peterson Durey H. 11α 17α 21-trihydroxy-4-pregnene-3,20-dione and esters thereof. [The Upjohn Co.]. Пат. США 2861088, 18.11.58.—Среду, состава (в *г*): 20 усвояемого лактальбумина, 3 кукурузного экстракта, 50 технич. глюкозы в 1 *л* воды доводят до рН 4,3—4,5. 4 *л* стерилизованной среды инокулируют *Rhizopus nigricans* № 6227b, выдерживают 24 часа при 28°, аэрации и перемешивании, добавляют 2 *г* 17α-$\Delta^4$-прегнендиол-17α,21-диона-3,20 в 50 *мл* ацетона, выдерживают 96 час.: в тех же условиях, мицелий отделяют, промывают ацетоном и экстрагируют $CH_2Cl_2$, экстракты добавляют к ферментационной жидкости, смесь экстрагируют $CH_2Cl_2$, экстракты промывают 2%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой, высушивают $Na_2SO_4$, р-ритель отгоняют, остаток (4,988 *г*) растирают 4 раза с 6 *мл* охлажд. $CH_2Cl_2$, перекристаллизовывают из смеси 3 *мл* $CH_3OH$ и 10 *мл* эфира и получают 132 *мг* $\Delta^4$-прегнентриол-11α,17α-21-диона-3,20 (I), т. пл. 209—212°, $[\alpha]^{24}D$ +113°. 500 *мг* I растворяют в 4 *мл* пиридина, добавляют по каплям 155 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 24 часа при ~20°, разбавляют 70 *мл* ледяной воды, экстрагируют $CH_2Cl_2$ (2×50 *мл* и 2×25 *мл*), экстракты промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ (2×25 *мл*), 25 *мл* 10%-ного $NaHCO_3$ и водой, высушивают $Na_2SO_4$, р-ритель отгоняют, остаток растворяют в 125 *мл* $C_2H_4Cl_2$ и хроматографируют на колонке с 8 *г* флоризила, вымывая смесями различных кол-в $C_2H_4Cl_2$ (приведен состав смесей) из элюата выделяют 162 *мг* 21-ацетата и 35 *мг* 11α.21-диацетата I, т. пл. 198—202°, $[\alpha]^{23}D$ +115° (в хлф.). 162 *мг* ацетата I растворяют в 10 *мл* лед. $CH_3COOH$, добавляют р-р 30 *мг* $CrO_3$ в 0,5 *мл* воды и 2 *мл* $CH_3COOH$, оставляют на 6 час. при ~20°, разбавляют 20 *мл* $CH_3OH$, выпаривают в вакууме, остаток суспендируют в 25 *мл* 10%-ного р-ра $NaHCO_3$ и, экстрагируют смесью 4 ч. эфира и 1 ч. $CHCl_3$ (4×25 *мл*), экстракт промывают водой, высушивают $Na_2SO_4$, перекристаллизовывают из ацетона и получают 138,5 *г* ацетата кортизона, температура плавления 243—245° $[\alpha]^{23}D$ +169° (*c* 0,3657; хлф.). Л. Стекольников

6Л393. **Способ получения 3-кето-$\Delta^{1,4,6}$-стероидов.** Moreland Walter T., Agnella Eugene J. Process for producing 3-keto-$\Delta^{1,4,6}$ steroids. [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2883379, 21.04.59.—3-кето-$\Delta^{1,4,6}$-стероиды, обладающие противовоспалительной активностью и применяющиеся в синтезе физиологически-активных стероидов, получают р-цией соответствующих стероидов с хиноном, при 110—155° в среде первичного или вторичного спирта, содержащего ⩽9 атомов С. Смесь 50 *г* 21-ацетата $\Delta^4$-прегнентриол-11β,17α,21-диона-3,20, 75 *г* хлоранила и 250 *г* $CaCO_3$ в 1750 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ кипятят 75 мин. при перемешивании, охлаждают до ~20°, перемешивают 30 мин., фильтруют, концентрируют в вакууме, остаток охлаждают, экстрагируют 1250 *мл* $CH_2Cl_2$, фильтруют, осадок экстрагируют $CH_2Cl_2$, экстракты объединяют, промывают 5%-ным KOH, затем разб. $CH_3COOH$ и водой, фильтруют, концентрируют до объема 745 *мл*, обрабатывают пиридином и $(CH_3CO)_2O$, оставляют на ~16 час., промывают HCl (к-той) и водой и концентрируют до объема 125 *мл*. К остатку добавляют 500 *мл* $C_6H_6$, нагревают до 78—80°, фильтруют, высушивают в вакууме и получают 30,8 *г* (62%) 21-ацетата $\Delta^{1,4,6}$-прегнатриентриол-11β,17α,21-диона-3,20, т. пл. 207—210,2°. Л. Стекольников

**6Л394. 18,20-Эпокси-$\Delta^4$-прегнендиол-20,21-он-3 и его простые и сложные эфиры.** Pappo Raphael. 18,20-epoxy-20,21-dihydroxy-4-pregnen-3-ones, ethers and esters thereof. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2911404, 3.11.59.—Патентуются 18,20-эпокси-$\Delta^4$-прегнендиол-20,21-он-3 (**I**), 20,21-диацетат-**I** (**II**), 21-ацетат-**I** (**III**), 18,20-эпокси-20-метокси-$\Delta^4$-прегненол-21-он-3 (**IV**), 18,20-эпокси-20-метокси-21-ацетокси-$\Delta^4$-прегненон-3 (**V**) и другие аналогичные простые и сложные эфиры **I**, обладающие способностью регулировать минер. обмен в организме. Р-р 18,20-эпокси-$\Delta^{4,20}$-прегнадиенона-3 (**VI**) (полученного из 2 *г* 18,20-эпокси-21-диметиламино-$\Delta^4$-прегненона-3 (**VII**)} в 50 *г* пиридина (**VIII**) обрабатывают при 0° р-ром 1,57 *г* $OsO_4$ в 5 *г* **VIII**, размешивают 5 час. при ~20°, прибавляют смесь 7 *г* $NaHSO_3$, 50 *мл* воды и 5 *г* **VIII**, размешивают 30 мин., извлекают $C_6H_6$, вытяжку промывают последовательно водой, холодной HCl (к-той), водой, р-ром NaOH и водой, высушивают и хроматографируют на адсорбенте, состоящем из 15% MgO и 85% $SiO_2$; получают эпимер **I** с т. пл. 175—180° (разл., из ацетона и спирта, содержащего небольшое кол-во **VIII**); в-во очень чувствительно к к-там, в присутствии которых оно быстро превращается в димерное соединение, лишенное гидроксильных групп. К р-ру **VI** (из 2 *г* **VII**) в 50 *г* диоксана прибавляют последовательно 0,8 *г* **VIII** и 1,7 *г* $OsO_4$ в 10 *г* диоксана, оставляют на 12 час. при ~20°, размешивают 24 часа с р-ром 4 *г* $Na_2SO_3$ в 30 *мл* воды, фильтруют, осадок промывают диоксаном, к объединенному фильтрату прибавляют 450 *г* $C_6H_6$, охлаждают до 5°, промывают последовательно холодной 0,1 н. HCl, водой, р-ром NaOH и водой, высушивают, упаривают и остаток растирают с ацетоном: получают эпимер **I** с т. пл. 191—195° (разл.); при 2-кратной кристаллизации последнего из спирта, содержащего следы **VIII**, т-ра плавления понижается соответственно до 186—190° и 181—185°. При упаривании ацетонового маточного р-ра под $N_2$ и растирании остатка с эфиром получают в-во с т. пл. 175—176° (разл.), которое после кристаллизации из бутанона со следами **VIII** плавится при 168—170°. К суспензии 66 *г* **I** (с т. пл. 186—190°) в 300 *г* **VIII** прибавляют 6 *г* $(CH_3CO)_2O$, размешивают 10 час., прибавляют 6 *мл* воды, размешивают 10 мин., разбавляют смесью $C_6H_6$ и эфира (1 : 1), промывают последовательно водой, 0,1 н. HCl, водой, р-ром $KHCO_3$ и водой, высушивают и упаривают в вакууме; получают **III**, т. пл. 155—158° (из эф.-бзл. 10 : 1). Аналогично из **I** с т. пл. 175—176° получают **III**, т. пл. 158—159°. Смесь **I** (с т. пл. 186—190°), 100 *г* **VIII** и 2 *г* пропионового ангидрида оставляют на 10 час. при ~20°, прибавляют 2 *мл* воды, размешивают 10 мин. и обрабатывают, как указано выше; получают маслообразную смесь эпимеров 18.20-эпокси-21-пропионилокси-$\Delta^4$-прегненол-20-он-3 (**IX**). К р-ру 562 *г* **VI** в 3,5 *кг* $C_6H_6$ прибавляют 1633 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ в 4,5 *кг* $C_6H_6$, размешивают 1 час при ~20°, разбавляют водой, размешивают 10 мин., фильтруют, осадок промывают $C_6H_6$, объединенный фильтрат разбавляют эфиром, промывают последовательно разб. $H_2SO_4$, водой, 5%-ным р-ром $KHCO_3$ и водой, высушивают и упаривают под $N_2$; получают смолообразную смесь эпимеров **II**. К суспензии 16 *кг* $(C_2H_5COO)_2Pb$ в 6 *кг* $CHCl_3$ прибавляют при 0° р-р 500 *г* **VI** в 6 *кг* свободного от к-т $CHCl_3$, размешивают 15 мин. при 20° и обрабатывают, как в предыдущем случае; получают маслообразную смесь эпимеров 18.20-эпокси-20,21-дипропионилокси-$\Delta^4$-прегненон-3. Смесь 130 *г* **I**, 8 *кг* $CH_3OH$ и 15 *г* 4-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (**X**) размешивают 10 час. при ~20°, оставляют на 10 час. при ~20°, фильтруют, р-р подщелачивают $K_2CO_3$ и извлекают эфиром; при упаривании высушенной вытяжки под $N_2$ получают смесь эпимеров **IV**. К последней прибавляют 1 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *г* **VIII**, оставляют на 10 час. при ~20°, обрабатывают 5%-ным р-ром $KHCO_3$, размешивают 5 мин. и извлекают $C_6H_6$; получают **V**, т. пл. 144—149° (из эф.). К р-ру 80 *г* неочищ. смеси эпимеров **III** в 2,4 *кг* $CH_3OH$ прибавляют 1 *г* моногидрата **X**, оставляют на 15 час. при ~20°, разбавляют $C_6H_6$, промывают 5%-ным р-ром $KHCO_3$ и водой, высушивают и упаривают под $N_2$; получают **V**, т. пл. 149—154° (из эф.). Смесь 10 *г* **I**, 1 *кг* бутанола и 1 *г* моногидрата **X** оставляют на 15 час. при ~20°, фильтруют, р-р подщелачивают $Na_2CO_3$, извлекают эфиром и высушенную вытяжку упаривают в вакууме; получают смесь эпимеров 18,20-эпокси-20-бутокси-$\Delta^4$-прегненол-21-он-3. К последней прибавляют 100 *г* **VIII** и 1 *г* ангидрида масляной к-ты, оставляют на 10 час. при ~20°, обрабатывают 5%-ным р-ром $K_2CO_3$ и извлекают $C_6H_6$; получают 18,20-эпокси- 20-бутокси-21- бутирилокси-$\Delta^4$-прегненон-3 (**XI**). Даны ИК-спектры для **I**, **II**, **III**, **V**, **IX** и **XI**. А. Т.

**6Л395. Прегнентиолы.** Dodson Raymond M., Sollman Paul B. Pregnenethiols. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2912443, 10.11.59.—Патентуются $\Delta^4$-прегнентиол-16-дион-3,20 (**I**), $\Delta^5$-прегненол-3β-тиол-16-он-20 (**II**) и их O- и S-ацилпроизводные, получаемые при р-ции $H_2S$ или RCOSH с соответствующими $\Delta^{16}$-соединениями прегнанового ряда. Смесь 10 *г* $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-она-20 (**III**), 70 *г* пиридина и 20 *г* $(C_3H_7CO)_2O$ (**IV**) оставляют на 24 часа при 25°, разрушают водой избыток **IV**, разбавляют водой до полного осаждения, фильтруют, осадок промывают водой и кристаллизуют из водн. спирта; получают бутират **III** (**V**). К р-ру 6 *г* ацетата **III** (**VI**) в 150 *г* пиридина, содержащего 4 *г* $H_2S$, прибавляют 0,5 *г* пиперидина, оставляют на 20 час. при 25°, прибавляют 0,5 *л* лед. воды, извлекают в несколько приемов 350 *мл* эфира, вытяжку промывают водой, упаривают и хроматографируют на силикагеле; получают 3-ацетат **II** (**VII**), т. пл. 148—150° и 157—160° (с промежуточным затвердеванием; из петр. эф. и $CH_3OH$). Аналогично из **V** получают 3-бутират **II**. Смесь 5,5 *г* **VII**, 55 *г* $CH_3OH$, 10 *мл* воды и 3,8 *г* NaOH оставляют на 1 час при 25°, фильтруют, р-р разбавляют водой и подкисляют $CH_3COOH$; получают **II**, т. пл. 178—179° (из водн. сп., смеси петр. эфира с эфиром или водн. $CH_3OH$). Смесь р-ра 2,5 *г* (*изо*-$C_3H_7)_3Al$ в 9 *г* толуола, 3,5 *г* **II**, 220 *г* толуола и 15 *г* циклогексанона кипятят 20 мин., охлаждают, прибавляют 175 *г* $C_6H_6$, 140 *г* эфира и р-р 40 *г* Na, K-тартрата в 400 *мл* воды, органич. слой промывают водой, высушивают и упаривают в вакууме; получают **I**, т. пл. 177—178° (из эф.-петр. эф.). После упаривания маточного р-ра от кристаллизации и хроматографирования остатка на силикагеле получают дополнительное кол-во **I**. Р-р 12 *г* **VI** в 11 *г* $CH_3COSH$ (**VIII**) облучают 2 часа УФ-светом, упаривают в вакууме и остаток растирают с эфиром; получают 8,7 *г* смеси стереоизомеров 3.16-диацетата **II** (**IX**). При кристаллизации последней из смеси этилацетата и петролейного эфира и повторной кристаллизации из $CH_3OH$ получают стереоизомер (**IXa**) с т. пл. 168—169°, $[\alpha]D$ —32° (хлф.). При упаривании маточного р-ра от кристаллизации и хроматографировании остатка на силикагеле получают 3β.16α-диацетат **II** (**IXб**), т. пл. 186—187° (из $CH_3OH$), $[\alpha]D$ —53.5° (хлф.), и третий стереоизомер, обладающий наиболее высоким левым удельным вращением. Аналогичная смесь стереоизомеров образуется также при облучении р-ра 1 *г* **VI** в 1 *г* **VIII** дневным светом в течение 4—5 мин. Р-р 1 *г* **VII** в 15 *г* пиридина и 15 *г* $(CH_3CO)_2O$ оставляют на 24 часа при 25° и выливают в воду; получают **IXб**. К р-ру 1 *г* безводн. $CH_3COONa$ в 10,5 *г* $CH_3COOH$ прибавляют 1 *г* **IXa**, кипятят 4 часа, охлаждают и разбавляют 50 *мл* воды: получают **IXб**. Смесь 2,6 *г* **I**, 50 *г* пиридина и 50 *г* $(C_2H_5CO)_2O$ оставляют на 24 часа при 25° и обрабатывают, как указано при получении **V**; получают 16-пропионат **I**, т. пл. 134—135° (из петр. эф.-этилацетата). Аналогично из **I** и $(CH_3CO)_2O$ получают 16-ацетат **I**. А. Травин

**6Л396. 6α-алкил-$\Delta^{4,16}$-прегнадиендионы-3,20.** Löken Bjarte, Flores Hector. 6a-alkyl-4,16-pregna-

diene-3,20-diones. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2880213, 31.03.59.—Патентуются промежуточные продукты синтеза гормональных препаратов 6α-R-$\Delta^{4,16}$-прегнадиендионы-3,20 (I) (R — $CH_3$, $C_2H_5$, $C_3H_7$). К охлажденному льдом р-ру 100 *г* диосгенина в 1340 *г* $CH_2Cl_2$ прибавляют р-р, содержащий 160 *г* ацетона, 270 *г* $CH_2Cl_2$, 2 *г* $CH_3COONa$ и 70 *г* $CH_3COOH$, оставляют на 5 час. при ~20°, промывают 1 *кг* 5%-ного р-ра $FeSO_4$, органич. слой отделяют, промывают водой (промывную воду экстрагируют $CH_2Cl_2$), упаривают досуха, прибавляют 800 *г* гептана, охлаждают до 30° осадок отделяют, растворяют в $CH_2Cl_2$, прибавляют 1,3 *кг* гептана, упаривают и получают 5α,6α-эпокси-22-*изоалло*-спиростанол-3β- (II), т. пл. 225—227°. Р-р 150 *г* **II** в 2,7 *кг* толуола медленно прибавляют к 1,5 *кг* 3 *М* р-ра $CH_3MgBr$, кипятят 150 мин., охлаждают, обрабатывают водой, упаривают, остаток охлаждают, обрабатывают смесью 480 *г* конц. HCl и 400 *мл* воды, осадок отфильтровывают, промывают, высушивают, растворяют в $CH_2Cl_2$, р-р обесцвечивают активированным углем, концентрируют до небольшого объема, прибавляют $CH_3OH$, упаривают, охлаждают, осадок отделяют, перекристаллизовывают из $CH_3OH$ и получают 6β-метил-22-*изоалло*-спиростандиол-3β,5α (III), т. пл. 226,5—230°, [α]*D* —85° (в хлф.). К охлажденной до 65° суспензии 55,5 *г* **III** в 880 *г* ацетона, прибавляют за 45 мин. при перемешивании, р-р 14,8 *г* $CrO_3$ в 27 *мл* воды, содержащих 5 *г* $H_2SO_4$ (т-ра повышается до 25°), перемешивают еще 90 мин., прибавляют 2,3 *л* ледяной воды, осадок отфильтровывают, промывают водой, 1%-ной водн. $NaHCO_3$ и снова водой, перекристаллизовывают из смеси $CH_2Cl_2$-ацетон (1 : 1) и получают 6β-метил-22-*изоалло*-спиростанол-5α-он-3 (**IV**), т. пл. 244,5—246°, [α]*D* —75° (в хлф.). Суспензию 43 *г* **IV** в 98 *г* $(CH_3CO_2)O$ нагревают в запаянной трубке 6 час. при 195°, охлаждают, прибавляют 40 *г* пиридина, добавляют большой объем ледяной воды, перемешивают 3 часа, осадок отделяют от водн. слоя, промывают водой и получают диацетат 6-метил-$\Delta^{3,5,20(22)}$-фуростатриендиола-3,26 (**V**). К **V** прибавляют р-р 20 *г* KOH в 30 *мл* воды и 150 *г* $CH_3OH$, нагревают 45 мин., переносят в 1 *л* ледяной воды, осадок промывают повторно водой, нагретой до 50°, высушивают на воздухе, экстрагируют 45 *г* пиридина, прибавляют 44 *г* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 45 мин. при 60°, прибавляют 1 *л* ледяной воды, осадок отделяют, промывают водой, прибавляют к нему 240 *г* $CH_2Cl_2$, 190 *г* лед. $CH_3COOH$ и 10 *г* воды, охлаждают до 5°, добавляют за 45 мин. при перемешивании и 12° р-р 18 *г* $CrO_3$ в 25 *мл* воды и 20 *г* $CH_3COOH$, перемешивают еще 3 часа при 20—25°, добавляют воду и насыщ. р-р NaCl, отделяют от водн. слоя (который извлекают $CH_2Cl_2$), упаривают досуха и получают 6α-метил-16β-(δ-ацетокси- γ-метилпентаноилокси)- $\Delta^4$-прегнендион-3,20 (**VI**). К нагретому р-ру **VI** в 190 *г* ацетона прибавляют р-р 15 *г* NaOH в 240 *мл* воды, оставляют на 15 мин. при 45—50°, охлаждают до 0°, осадок отфильтровывают, промывают смесью ацетона и воды (13 : 7), перемешивают при 25° с 280 *г* ацетона, фильтруют, фильтрат упаривают досуха, осадок растворяют в $CH_3OH$, охлаждают и получают **I** (R = $CH_2$), т. пл. 175—180°, [α]*D* 152° (в хлф.). В близких условиях получают **I** (R = $C_2H_5$), λмакс. 241 *мμ* (ε 25 000). Описан также способ получения 6α-метил-$\Delta^4$-прегненол-17α-диона-3,20, температура плавления 211—213°.

Л. Стекольников

6Л397. **Окисление стероидов при помощи микобактерий.** Shull Gilbert M., Kita Donald A. Oxidation of steroids by mycobacteria. [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2905592, 22.09.59.—Патентуется получение $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11β,17α.21-диона-3,20 (I), $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17α,21-триона-3,11,20 (II), $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17α.21-диона-3,20 (III), $\Delta^{1,4}$-прегнадиентетрол-11β,14α,17α,21-диона-3,20 (IV), $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-14α,17α,21-триона-3,11,20 (V) и других $\Delta^{1,4}$-3-кетостероидов, содержащих 18—21 атомов С, посредством ферментативного окисления соответствующих $\Delta^{4}$-3-кетостероидов при помощи *M. smegmatis, M. phlei* и других видов микобактерий. В 1 *л* стерильного водн. р-ра, содержащего 8 *г* стандартной питательной среды, 20 *мл* глицерина, 0,2 *мл* твина 80 и 5 *г* аспарагина (среда А), инокулированного вегетативной культурой *M. smegmatis*, вносят после 3-дневной инкубации 0,5 *г* гидрокортизона, ферментируют 4 дня, объединенную из 2 опытов культуральную жидкость извлекают 3 раза равным объемом $CHCl_3$, вытяжку упаривают до 150 *мл*, обрабатывают углем, пропускают через колонку с силикагелем, вымывают смесью дихлорэтана и спирта (97% и 3% по объему), собирая фракции по 50 *мл*; фракции 83—115 упаривают досуха, остаток растворяют в этилацетате, обрабатывают углем, фильтрат упаривают до небольшого объема, охлаждают, фильтруют, осадок растворяют в минимальном кол-ве ацетона, прибавляют равный объем гексана, разбавляют циклогексаном до появления мути и охлаждают; получают I, т. пл. 196—198°, $[\alpha]^{25}D$ +108,2° (в сп.). Аналогично из кортизона получают II. В 2 *л* стерильной среды, содержащей 0,1% $NH_4NO_3$, 0,025% $K_2HPO_4$, 0,25% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,0005% NaCl, 0,00001% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0,5% $CaCO_3$ (среда Б), инокулированной вегетативной культурой *M. smegmatis*, вносят после 3-дневной инкубации 0,25 *г* $\Delta^4$-прегнентетрол-11β,14α,17α,21-диона-3,20 (**VI**), ферментируют 4 дня, извлекают 2 *л* $CHCl_3$, вытяжку обрабатывают углем, упаривают до небольшого объема и хроматографируют на силикагеле; получают **IV**, т. пл. 227—229°, $[\alpha]^{25}D$ +103,5° (в диоксане). Аналогично получают (указаны исходное в-во, полученный продукт, т. пл. в °С, [α]*D*): 14α-оксикортизон, **V**, —; $\Delta^4$-прегнендиол-17α,21-диона-3,20 (**VII**) в виде ацетата, **III**, 235—236 (из этилацетата), +71,9° (в ацетоне), и 14α-окси-**VII** (**VIII**), 226—228 (из сп.), +129,6° (в ацетоне). В 1 *л* среды А (без аспарагина) вносят вегетативную культуру *M. phlei*, взбалтывают 2 дня при 28°, переносят 100 *мл* полученной таким образом культуры в 2 *л* среды Б; после этого прибавляют 0,25 *г* кортикостерона (**IX**), ферментируют 24 часа, извлекают $CHCl_3$ и хроматографируют на силикагеле; из 4 опытов указанного масштаба получают 70 *мг* 1-дегидро-**IX**, т. пл. 217—218°, $[\alpha]^{25}D$ +151° (в сп.). В 1 *л* среды, содержащей 5 *г* солодового экстракта, 30 *г* гидрата декстрозы, 2 *г* $NaNO_3$, 1 *г* $KH_2PO_4$, 0,5 *г* KCl, 0,5 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0,5 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, инокулированной культурой *M. smegmatis*, вносят после 5 дневного взбалтывания при 28° 0,25 *г* **VIII**, ферментируют 3 дня, извлекают $CHCl_3$, и хроматографируют на силикагеле; из 7 опытов указанного масштаба получают 33 *мг* $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-14α,17α,21-диона-3,20, т. пл. 217—218°, [α]*D* +132° (в хлф.). Описанными выше способами из 9α-фторгидрокортизона, $\Delta^{4,6}$-андростадиендиона, 11β,17α-оксипрогестерона, $\Delta^{14}$-**VII**, андростендиона, 19-нортестостерона, 17α-оксипрогестерона, 16-дегидропрогестерона, 11-кетопрогестерона, $\Delta^{9(11)}$-**VII**, 14α,15α-эпокси-**VII** и 14α,15α-эпоксигидрокортизона получены соответствующие $\Delta^1$-стероиды. Кроме указанных видов микобактерий, применяются также культуры *M. tuberculosis, M. ranae, M. butyricum, M. berolinense, M. thamnopheos, M. lacticola* и *M. friedmanni.*

А. Травин

6Л398. $\Delta^{1,4,17(20)}$**-прегнатриены.** Korman Jerome, Hogg John A. 1,4,17(20)-pregnatrienes. [The Upjohn Co.]. Пат. США 2873271, 10.02.59.—Патентуются соединения общей ф-лы (I), R — H или ацил карбоновой к-ты с 1—12 атомами С, предпочтительно с 1—8 атомами С, а также 3-пирролидиленамин I, 3-этиленгликолькеталь I и 3-эфир енольной формы I, являющиеся промежуточными продуктами синтеза $\Delta^1$-гидрокортизона (II) и его 21-эфиров (III) и других кортикостероидов. В частности патентуются $\Delta^{1,4,17(20)}$-прегнатриендиол-11β,21-он-3, 21-ацетат $\Delta^{1,4,17(20)}$-прегнатри-

ендиол-11β,21-он-3 и 3-алкиленгликолькеталь $\Delta^{1,4,17(20)}$-прегнатриендиол-11β,21-он-3. Метиловый эфир $\Delta^{1,4,17(20)}$-прегнатриендион-3,11-овой-21 к-ты (**IV**) для защиты 3-кетогруппы превращают в 3-пирролидиленамин-, 3-этиленгликолькеталь-, 3-эфир енольной формы **IV**, восстанавливают $LiAlH_4(LiBH_4)$, регенерируют гидролизом 3-кетогруппу, ацилируют 21-оксигруппу и получают **I** (R — ацил), который р-цией с $H_2O_2$ и небольшим кол-вом $OsO_4$ превращают в **III**. Примеры: а) К р-ру 1,5 *г* **IV** в 150 *мл* $C_6H_6$ прибавляют 7,5 *мл*

$CH_3$ HO $H_3C$ =CHCH$_2$OR

**I**

этиленгликоля и 0,15 *г* *n*-толуолсульфокислоты, кипятят 5,5 часа, охлаждают, промывают 100 *мл* 1%-ного водн. р-ра $NaHCO_3$, водн. слой отделяют от бензольного, последний хроматографируют на колонке с 150 *г* флоризила (силикат Mg), вымывают $CH_2Cl_2$ с возрастающими кол-вами ацетона, р-ритель отгоняют и получают метиловый эфир 3-этиленгликолькеталь $\Delta^{1,4,17(20)}$-прегнатриендион-3,11-овой-21 к-ты (**V**). Р-р 1,5 *г* **V** в 70 *мл* $C_6H_6$ постепенно прибавляют к 1,5 *г* $LiAlH_4$ 50 *мл* сухого эфира, кипятят 30 мин., охлаждают до ~20°, прибавляют для разложения избытка $LiAlH_4$. 50 *мл* $H_2O$, затем 200 *мл* метиленхлорида, отделяют органич. слой, р-рители отгоняют, остаток перекристаллизовывают из смеси этилацетат-технич. гексан и получают 3-этиленгликолькеталь $\Delta^{1,4,17(20)}$-прегнатриендиол-11β,21-он-3 (**VI**). Р-р 0,572 *г* **VI** в 40 *мл* водн. ацетона (всего 50 *мл*) и 8 капель конц. $H_2SO_4$ оставляют при ~20° на 24 часа, подщелачивают насыщ. водн. р-ром $NaHCO_3$, ацетон отгоняют, прибавляют $CH_2Cl_2$ и воду, органич. слой отделяют, р-ритель отгоняют, остаток высушивают в вакууме и получают **I** (R = H). б) Аналогично примеру (а) получают **I** (R = H) из метилового эфира 3-пирролидил-$\Delta^{1,3,5,17(20)}$-прегнатетраенон-11-овой-21 к-ты за тем исключением, что после восстановления его $LiAlH_4$, добавляют 3 *мл* этилацетата (для разложения избытка $LiAlH_4$), а затем 5 *мл* $H_2O$, р-рители отгоняют, остаток растворяют при 55° в 327 *мл* $CH_3OH$, охлаждают до 37°, прибавляют 116,5 *мл* водн. 5%-ного р-ра NaOH, нагревают 10 мин. при 40°, нейтрализуют 3,5 *мл* $CH_3COOH$ при $t < 37°$, р-рители отгоняют в вакууме (т-ра не выше 45°), 140 *мл* остатка смешивают с 370 *мл* $H_2O$ + + 170 *мл* конц. $H_2SO_4$, перемешивают 20 мин., осадок отфильтровывают, промывают водой и получают **I** (R = H), т. пл. 149—153° (из $CH_2Cl_2$), $[\alpha]^{23}D$ +117° (хлф.), $\varepsilon_{243}$ 14,700. в) Р-р 6,6 *г* **I** (R = H) в 15 *мл* пиридина смешивают при 0° с 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$, перемешивают 18 час. при ~20°, осадок промывают смесью пиридин-$(CH_3CO)_2O$ (50 : 50), водой, высушивают и получают 4,92 *г* **I** (R = $CH_3CO$), т. пл. 219—223°. Первоначальный фильтрат разбавляют водой и получают еще 2,12 *г* менее чистого **I** (R = $CH_3CO$) с т. пл. 186—207°. г) К суспензии 0,124 *г* **I** (R = $CH_3CO$) в 2 *мл* *трет*-бутанола (**VII**) добавляют 0,26 *мл* 2,6 н. р-ра $H_2O_2$ в **VII** и 0,3 *мл* р-ра 1 *г* $OsO_4$ в 100 *мл* **VII**, затем в течение 30 час. добавляют еще 0,5 *мл* р-ра $OsO_4$, реакционную смесь перемешивают дополнительно 84 часа при ~20°, добавляют $H_2O$ и $CH_2Cl_2$, летучие в-ва отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют $CH_2Cl_2$, р-ритель отгоняют, остаток растворяют в 5 *мл* $CH_3OH$ + 1 *мл* р-ра 0,3 *г* $Na_2SO_3$ в 5 *мл* $H_2O$, нагревают на паровой бане 30 мин., экстрагируют $CH_2Cl_2$, р-ритель упаривают в вакууме и в остатке получают **II**, а также 21-ацетат $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11β,17α,21-диона-3,20 (**VIII**), $\Delta^{1,4}$-прегнадиентетраол-11β,17α,20,21-он-3; выход **II** увеличивается, если в первоначальную реакц. массу добавить 2—7 молярных эквивалента пиридина. д) Аналогично примеру (г), но разлагая реакционную смесь водн. р-ром $Na_2SO_3$ при ~20° в течение 30 мин. получают **VIII**. е) К р-ру 1,11 *г* **I** (R = $CH_3CO$) в 50 *мл* **VII**, 1,5 *мл* пиридина прибавляют 5,02 *мл* р-ра 7,5 ммолей перекиси N-метилморфолина (приготовленного р-цией 7,5 ммолей N-метилморфолина и 15 ммолей безводн. $H_2O_2$) в **VII**, затем 18,4 *мг* $OsO_4$ в 10 *мл* **VII**, оставляют на 90 мин. при 25°, прибавляют в течение 25 мин. при 20° 23 *мл* 0,5%-ного водн. р-ра $Na_2SO_3$, концентрируют до ~40 *мл*, перемешивают 30 мин., добавляют в течение 15 мин. 35 *мл* воды, перемешивают 45 мин., выпавшие кристаллы отсасывают, промывают смесью **VIII**-вода (1 : 3) и получают 670 *мг* **VIII**, т. пл. 240—242.° Из фильтрата выделяют еще **VIII** с т. пл. 243—247° (после 2 кристаллизаций из ацетона) $[\alpha]^{23}D$ +114° (диоксан), $\varepsilon_{244}$ 15,180. Гидрированием **VIII** над Pd на $ZnCO_3$ в $CH_3OH$ получен 21-ацетат прегнантриол-11β,17α,21-дион-3,20, бромированием которого бромом в лед. $CH_3COOH$ и $C_5H_5N$ получен 21-ацетат 4-бром-прегнантриол-11β,17α,21-диона-3,20, дегидробромированием которого в пиридине, колидине или семикарбазиде и последующим разложением семикарбазона получен 21-ацетат-$\Delta^4$-прегнентриол-11β,17α,21-диона-3,20.

Л. Васильев

**6Л399. Получение фтороксистероидов.** Muller Georges, Bardoneschi Roland. Procédé de préparation de fluorohydroxy-stéroïdes. [Les Labs Français de Chimiothérapie]. Франц. пат., 1224139, 22.06.60.— 9α-фтор-11β-окси и 6β-фтор-5α-оксистероиды получают обработкой 9β,11β-эпокси- и 5α,6α-эпоксистероидов безводн. HF в р-ре диметилформамида при т-ре от —10 до 10°. Смесь 1,5 *мл* диметилформамида и 1,5 *мл* HF охлаждают до 0°, вводят при перемешивании 350 *мг* 9β,11β-эпокси-5α-андростандиола-3β,17α выдерживают 3 часа при 0°, выливают в р-р $NaHCO_3$, осадок отделяют, промывают, сушат и получают 260 *мг* 9α-фтор-5α-андростантриола-3β,11β,17β, т. пл. 244° (из этилацетат-эфир, 1 : 1) $[\alpha]^{20}D$ +14° (*c* 0,5; диоксан). Аналогично получают (приведены в-во, т. пл. в °С и $[\alpha]^{20}D$, в скобках указана конц-ия и р-ритель): 9α-фтор-16α-метил-$\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-11β,17α-дион-3,20 (**I**), 285, —; 21-ацетокси-**I**, 170, —; 21-окси-**I**, 300, +90° (0,5; диоксан); 3β,17β-диацетат 9α-фтор-5α-андростантриола-3β,11β,17β, 200, —11° (—, хлф.); 3,20-*бис*-этиленкеталь 6β-фторпрегнандиол-5α,17α-триона-3,11,20, 242—244, —10° (хлф.).

Ю. Белый

**6Л400. Получение 17-ацилатов эстрадиола.** Procédé de préparation d'oestradiol estérifié en position 17. [Les Labs Albert Rolland]. Франц. пат. 1215503, 19.04.60.— 17β-циклопентанпропионат эстрадиола-3,17 (**I**, **II** диол), обладающий значительно более ценными терапевтич. свойствами, чем другие ацилаты **II** получают блокированием ОН-группы в положении 3 действием напр., бензойной к-ты, с последующим ацилированием продукта β-циклопентанпропионовой к-той (**III**) и омылением ацильной группы в положении 3 обработкой КОН в $CH_3OH$. 3,75 *г* 3-бензоата **II** растворяют на холоду при перемешивании в атмосфере $N_2$ в 40 *мл* сухого пиридина, охлаждают льдом, приливают по каплям 2,0 *г* хлорангидрида **II** (т-ра ⩽ 5°); оставляют на ~16 час. при ~20° и перемешивании и затем прибавляют 10 *мл* $CH_3OH$. Полученный р-р медленно выливают при перемешивании в 800 *мл* воды со льдом, содержащей 80 *г* $H_2SO_4$, оставляют на 1 час, осадок отделяют, промывают водой до нейтр. р-ции, высушивают и получают I, т. пл. 145—146°; I растворяют в 200 *мл* $CH_3OH$, прибавляют по каплям при 20° 10 *мл* 1 н. КОН в $CH_3OH$, перемешивают 1 час и прибавляют еще 90 *мл* р-ра NaOH. После полного растворения продукта прибавляют 300 *мл* воды, фильтруют, прибавляют по каплям разб. HCl или $H_2SO_4$ до нейтр. р-ции, кристаллы отделяют, промывают р-ром $NaHCO_3$, затем

водой до нейтр. р-ции, сушат в вакууме над $P_2O_5$, перекристаллизовывают из $CH_3OH$ при 80° и получают I, т. пл. 151—152°. А. Гинзбург

6Л401. **Окисленные в положении 11 производные** *спиро*-**($\Delta^4$-андростенон-3- и $\Delta^{1,4}$-андростадиенон-3)-17,4'-(2',5'-диоксо-*м*-диоксана).** Bergstrom Clarence G. 11-oxygenated spiro[3-oxoandrost-(4-ene and 1,4-diene)-17,4'-(2',5'-dioxo-м-dioxanes)]. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2889321, 2.06.59.—Из р-ра 35 ч. 17β-этоксикарбонилоксиацетил-$\Delta^4$-андростенол-17α-диона-3,11 в 5000 ч. $C_6H_6$ отгоняют 1000 ч. $C_6H_6$, прибавляют 5 ч. *n*-толуолсульфокислоты, кипятят 48 час., промывают 1000 ч. 4%-ного р-ра $NaHCO_3$ и трижды водой, сушат, р-ритель отгоняют, остаток в смеси $C_6H_6$-этилацетат хроматографируют на силикагеле и получают *спиро*-[($\Delta^4$-андростендион-3,11)-17,4'-(2',5'-диоксо-*м*-диоксан] (I), [II *спиро*-17,4'-(2',5'-диоксо-*м*-диоксан)], т. пл. 236,5—239° (из этилацетата). 8 ч. I кипятят в 960 ч. *трет*-$C_4H_9OH$ в атмосфере $N_2$, прибавляют 18 ч. $CH_3COOH$ и 3 ч. $H_2SeO_3$, кипятят 24 часа, фильтруют через диатомит, фильтрат концентрируют в вакууме, остаток растворяют в 5400 ч. горячего этилацетата, охлаждают, промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток очищают хроматографией па силикагеле и получают ($\Delta^{1,4}$-андростадиенон-3,11)-II, т. пл. 269—274°. Аналогично получают ($\Delta^4$-андростенол-11β-он-3) **II**, т. пл. 240,5—243°. Л. Городецкий

6Л402. **3,20-*бис*-кетали кортизона.** Clayton Temple, Oliveto Eugene P., Gould David H. 3,20-bis-ketals of cortisone. [Schering Corp.]. Пат. США 2927108, 1.03.60.—Для избирательного восстановления насыщ. и ненасыщ. 21-окси-11-кетостероидов прегненового ряда, содержащих дополнительные CO-группы в положении 3 и/или 20 и в положении 17 H или OH-группу, CO-группы в положениях 3 и 20 защищают алифатич. или циклоалифатич. гликолями в кислой, нейтр. или щел. среде, с последующим расщеплением циклокеталей. Применение указанного метода к кортизону и др. поликетокортикостероидам ведет к получению весьма ценных стероидов, обладающих гормональной активностью. Суспензию 4 *г* кортизона в 60 *мл* $C_2H_4Cl$, обрабатывают 6 *мл* этиленгликоля и 0,1 *г* $CH_3SO_3H$, кипятят 36 час., нейтрализуют пиридином, промывают водой, выпаривают, остаток растворяют в ацетоне, сушат сублимацией и получают 3,20-*бис*-этиленкеталь (БЭК) $\Delta^4$-прегнендиол-17α,21-триона-3,11,20, т. пл. 230—235°. Полученный продукт суспендируют в метанольном р-ре щелочи, обрабатывают 2 *г* $NaBH_4$, перемешивают 1 час, кипятят 18 час., концентрируют в вакууме, остаток обрабатывают ацетоном и водой и получают БЭК $\Delta^4$-прегнен-триол-11β.17α,21-диона-3,20, который обрабатывают 5 объемами 50%-ной $CH_3COOH$ и кипятят 30 мин. Смесь разбавляют водой и получают $\Delta^4$-прегнентриол-11β,17α.21-дион-3,20 (I), т. пл. 215—218° (из этилацетата). К I в 10 объемн. ч. пиридина прибавляют 2 объемн. ч. $(CH_3CO)_2O$, оставляют на ~16 час. при 5°, осаждают водой и получают 21-ацетат I, т. пл. 218—221° (из этилацетата). Ю. Белый

6Л403. **Водорастворимые $C_{21}$ эфиры кортикостероидных гормонов с N-метилнипекотиновой кислотой.** Schlesinger Albert, Gordon Samuel M. Water soluble 21-N-methylnipecotic acid esters of cortical hormones. [Endo Labs, Inc.]. Пат. США, 2917508, 15.12.59.—Патентуемые $C_{21}$ эфиры кортизона, гидрокортизона, преднизолона и преднизона с N-метилнипекотиновой к-той и их соли с к-тами, в частности хлоргидраты, получают р-цией хлорангидрида N-метилнипекотиновой к-ты (I) с кортизоном (II), гидрокортизоном (III), преднизолоном (IV) и преднизоном (V) непосредственно в р-рителе или без него или предпочтительно р-цией хлоргидрата I с II, III, IV, V в присутствии *трет*-амина (триэтиламин, диметиланилин, пиридин). Водн. р-ры патентуемых эфиров устойчивы к нагреванию и хранению в течение длительного времени. Водн. р-ры солей эфиров (0,5% р-р имеет pH 4) могут применяться в качестве лекарственных средств (парентерально), а также в офтальмологии. Пример. К охлажденному до —10° р-ру 2,5 *г* III в 40 *мл* безводн. пиридина прибавляют при перемешивании 5 *г* хлоргидрата I. Реакционную массу оставляют на 2—3 дня в холодильнике, разбавляют 300 *мл* дистил. воды и прибавляют 28%-ный $NH_4OH$ до pH 9—10. После охлаждения в течение нескольких часов выпадает 21-(N-метилнипекотинат)-III, который отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакуум эксикаторе, т. пл. 145°. 2,4 *г* полученного эфира растворяют в 10 *мл* спирта, прибавляют до кислой р-ции по конго спирт. р-р HCl (к-ты) и до образования мути эфир. Р-р охлаждают (в ледяной бане) и после начала кристаллизации приливают еще эфира. Получают хлоргидрат 21-(N-метилнипекотината) **III**, т. пл. 228°. Помещенный в ампулы 0,5%-ный водн. р-р полученной соли эфира устойчив при 8-месячном хранении при 45°. Аналогично получают: 21-(N-метилнипекотинат)-II, т. пл. 186°, хлоргидрат, т. пл. 223°; 21-(N-метилнипекотинат)- **V**, т. пл. 158°, хлоргидрат, т. пл. 217°; 21-(N-метилнипекотинат)- **IV**, т. пл. 185°, хлоргидрат, т. пл. 235°. Л. Клейменова

**6Л404. Дегидротигогеноновые полупродукты.** Johns William F. Dehydrotigogenone intermediates. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2875201, 24.02.59.—Патентуются соединения общей ф-лы (I) (X = H или Br), являющиеся исходными в-вами для синтеза фармацевтически ценных стероидных препаратов с ароматизированным кольцом А. В частности, патентуется 22α-$\Delta^{1,4}$-спиростадиенон-3 (II) и 23-бром-22α-$\Delta^{1,4}$-спиростадиенон-3 (III). Примеры. К 10 ч. 5α.22α-спиростанона-3 в 70 ч. безводн. $C_6H_6$ прибавляют 9 ч. изопропенилацетата и следы конц. $H_2SO_4$. Реакционную

I

массу отгонкой за 4 часа упаривают примерно до ½ первоначального объема. Продукт р-ции извлекают $CHCl_3$ и экстракт промывают р-ром $NaHCO_3$, р-ритель отгоняют и остаток обрабатывают горячей смесью 80 ч. $C_6H_6$ с 80 ч. $CH_3OH$, при охлаждении р-ра выпадает 3-ацетокси-5α,22α-$\Delta^2$-спиростен, т. пл. 234—244°. К 6 ч. последнего в 192 ч. $CCl_4$ и 180 ч. $CHCl_3$ при 0° и энергичном перемешивании прибавляют 3 ч. порошкообразного $K_2CO_3$ и затем р-р 2 ч. $Br_2$ в 15 ч. лед. $CH_3COOH$. Смесь продолжают перемешивать при 20° до исчезновения окраски $Br_2$, после чего через 15 мин. выливают в р-р $Na_2S_2O_3$, продукт р-ции экстрагируют эфиром. После удаления в вакууме р-рителя получают в полукристаллич. виде 2-бром-5α,22α-спиростанон-3, который растворяют в $CHCl_3$, выделяют добавлением бутанона, отфильтровывают, промывают ацетоном, т. пл. ~254° (разл., из хлф.-этилацетата). Р-р 5 ч. полученного продукта в 30 ч. теплого $HCON(CH_3)_2$ прибавляют к 33 ч. нагретого до кипения 2,4,6-триметилпиридина. Смесь кипятят с обратным холодильником 4 часа, охлаждают и выливают в избыток, охлажд. льдом 40%-ной HCl (к-ты). Продукт р-ции извлекают смесью $C_6H_6$ с эфиром, экстракт промывают холодной 20%-ной HCl (к-той), р-ритель отгоняют, получают 5α,22α-Δ'-спиростенон-3, т. пл. 201—204° (из ацетона). Смесь 5 ч. последнего с 192 ч. 2-метилбутанола-2, 4 ч лед. $CH_3COOH$ и 2 ч. $SeO_2$ кипятят 65 час. в атмосфере $N_2$ (выделяется тяжелый осадок Se). Полученный продукт извлекают этилацетатом, экстракт промывают р-ром $NaHCO_3$, водой, охлажд. водн. $(NH_4)_2S$, $NH_4OH$,

одой, разб. HCl (к-той) и снова водой. После отгонки вакууме р-рителя оставшееся темное масло хроматографируют на силикагелевой колонке, применяя для выделения в-ва $C_6H_6$ и этилацетат. Удаляют остатки е обработкой р-ра углем, получают II, т. пл. 204—205° из смеси ацетона с *н*-пентаном, а затем из эфира). К 15 ч. 23-бром-5α,22α-спиростанона-3 в 5000 ч. лед. $CH_3COOH$ при 20° и перемешивании медленно прибавляют 10 ч. р-ра $Br_2$ в 600 ч. лед. $CH_3COOH$. После прибавления 15% $Br_2$ р-р становится мутным, а после приливания всего необходимого кол-ва $Br_2$ в р-р вносят 5 ч. лед. $CH_3COOH$, содержащей 2 ч. HBr, после чего прибавляют 360 ч. $CHCl_3$. Смесь перемешивают 30 мин., выливают в воду, экстрагируют $CHCl_3$, хлороформенный слой промывают последовательно водой, $Na_2S_2O_3$, $NaHCO_3$, р-ритель отгоняют, остаток хроматографируют на силикагеле, для извлечения в-ва применяют $C_6H_6$, получают 2,4,23-трибром-5α,22α-спиростанон-3, т. пл. ~210° (разл., из ацетона). 1 ч. полученного в-ва кипятят 40 мин. с 35 ч. 2,4,6-триметилпиридина, р-р выливают в охлажд. льдом 20%-ную HCl (к-ту), продукт р-ции извлекают эфиром. После отгонки эфира маслянистый остаток хроматографируют на силикагеле, применяя $C_6H_6$ и этилацетат для извлечения полученного III, т. пл. 201° (разл.; из эфира-гексана).

Л. Клейменова

**6Л405. Стероиды, окисленные в положении 16.** Fried Josef, Perlman David, Langlykke Asger F., Titus Elwood O. 16 oxygenated steroidal compounds. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2855410, 7.10.58.—Получение микробиологич. путем частично известных, частично новых терапевтически активных стероидов или исходных продуктов синтеза таковых, предпочтительно стероидов общей ф-лы I) (R = H или α-OH; R' — ацилокси-радикал карбоновой к-ты с < чем 12 атомов C, OH или Cl). Окисление в положении 16 осуществляют ферментацией актиномицетами и плесенями или выделяемыми ими ферментами, в частности, *Streptomyces roseochromogenus* (*S. r.*), *Streptomyces viridis* (*S. v.*), *Streptomyces olivaceus* (*S. o.*), *Streptomyces* вид ATCC 11099, называемый также *Streptomyces argenteolus* (*S. a.*), *Pestalotia funerea* (*P. f.*), *Aspergillus niger* (*A. n.*), *Aspergillus nidulans* (*A. nid.*). В частности, патентуются 16α-окси-11-дезоксикортикостерон (II), 4,5-дигидро-II (III) (а также их 21-моноэфиры и диэфиры с карбоновыми к-тами с < чем 12 атомами C), $\Delta^4$-андростенол-16α-дион-3,17 (IV), 16α-окситестостерон (V), 6β,16α-диоксипрогестерон (VI), $\Delta^{16}$-аллопрегнентрион-3,6,20 (VII), 11α,16α-дигидропрогестерон (VIII), диметиловый эфир $\Delta^4$-3-кетоэтиожелчной к-ты (IX). Примеры. а) В 700 проб по 100 *мл* каждая среды из 2,2 *мл* соевого масла, 0,25 *г* прогестерона (X), 2,6 *г* глицина, 2,2 *г* кислого глутамата Na, 0,025 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,03 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,012 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,005 *г* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0,016 *г* $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, 0,05 *г* $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,5 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,5 *г* $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ и 1 *л* воды вносят 2% вегетативной культуры *S. a.*, выращенной 48—75 час. в среде соевой муки и глюкозы, ферментируют 3 дня при 25°, сливают вместе, центрифугируют и экстрагируют 13 × 4 *л* $CHCl_3$. Экстракты выпаривают досуха, остаток (~31 *г*) смешивают с 400 *мл* 80%-ного $CH_3OH$, суспензию промывают 7 × 400 *мл* гексана, фазу водн. $CH_3OH$ выпаривают, остаток (8,7 *г*) растворяют в 50 *мл* $CHCl_3$ и 50 *мл* $C_6H_6$ и хроматографируют на колонке диам. 7 *см* с 800 *г* смеси равных объемов силиката Mg и целита. Вымывают смесью равных объемов $CHCl_3$ и $C_6H_6$. Сначала вымывается остаточный X, затем вымывают небольшую фракцию кристаллич. в-ва, из которой выпариванием и повторной кристаллизацией из ацетона получают прегнанол-16α-дион-3,20, т. пл. 199—200° $[\alpha]^{23}D$ +90,5° (*c* 0,8; $CHCl_3$), λ(макс.) 284 *мμ* (ε = 65), далее вымывают главный продукт р-ции, 16α-оксипрогестерон (XI), т. пл. 225—226° (из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ +158° (*c* 0,38; $CHCl_3$), λ(макс.) 239 *мμ* (ε = 17 000) (в сп.), синее окрашивание с $J_2$ + KJ. Дальнейшее вымывание чистым $CHCl_3$ дает добавочное кол-во XI. Затем вымывают смесью 3 ч. $CHCl_3$ и 1 ч. ацетона и получают диокси-X с одной из OH-групп в положении 16, т. пл. 215,5—216,5° (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ −39° ($CHCl_3$), λ(макс.) 243 *мμ* (ε = 14400) (в сп.). Из XI получают моноацетат **XI**, т. пл. 134—135° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{22}D$ +107°, и бензоат XI. Аналогично, но с некоторыми изменениями питательной среды, т-ры, продолжительности ферментации, выделения продукта окисления и применением разных культур получены (последовательно указаны вид культуры, исходный продукт, т. пл. в °С и другие константы; все определения [α] проведены в $CHCl_3$): *S. a.* ацетат 17α-окси-11-дезоксикортикостерона (XII), окси-производное XII, 209—211, $[\alpha]^{25}D$ −58° (*c* 0,53); *S. a.*, дезоксикортикостерон (XIII), ацетат, II, 202—203°, $[\alpha]^{23}D$ +130° (*c* 0,4); выход 4%; *S. a.*, ацетат **XIII**, **III**, ацетат 130—132 (из эф.-XI), $[\alpha]^{23}D$ +55° (*c* 0,36); *S. a.*, прегненолон (**XIV**), смесь прогестерона (**XV**) и 16α-окси-XV (**XVI**) (установлено хроматографией на бумаге); *S. a.* $\Delta^4$-андростендион-3,17 (XVII) **IV**; *S. a.*, **XIV**, **XV**; *S. a.*, (ферменты), **XIV**, **XV**; *S. r.*, **XV**, **XVI**, 223—225° (из сп.), [α]*D* +152° (*c* 0,5); *S. v.*, **XV**, **XVI**, 224—226° (из сп.), $[\alpha]^{23}D$ +152° (*c* 0,5); *S. o.*, **XV**, **XVI**, 225—227 (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ +158° (*c* 0,645); *S. r.*, **XIII**, **II**, 201—203 (из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ +129° (*c* 0,39), λ(макс.) 239 *мμ* (ε = 187 000), 290 *мμ* (ε = 148) (в сп.); *S. v.*, **XIII**, **II**, *S. o.*, **XIII**, **II**, выход 20%; *P. f.*, **XIV**, **XVI**, **224—225 (из** ацетона), [α]*D* +126° (*c* 0,4); *S. r.*, **XVII**, **IV**, 185—187 (из ацетона-эф.), [α]*D* 194° (*c* 0,42), λ(макс.) 239 *мμ* (ε = 1700), 300 *мμ* (ε = 145); *S. o.*, **XVII**, **IV**, выход < 1%; *S. v.*, **XVII**, **IV**, выход 28%; *P. f.*, тестостерон, **V**, 183—184 (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{23}D$ +76° (*c* 0,59) и диокситестостерон, 279—286 (из сп.); *A. nid.*, XI, аллопрегнантрион-3,6,20; *A. n.*, XI, прегнантрион-3, 11,20; *A. nid.*, **XVI**, **VI**, 230—232 (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ +75° (*c* 1), λ(макс.) 235 *мμ* (ε = 10800); *A. n.*, **XVI**, **VIII**, 213—215 (из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ +128° (*c* 1,03), λ(макс.) 240 *мμ* (ε = 14000) (в сп.). В других примерах описано получение химич. путем производных некоторых из перечисленных выше стероидов (указаны исходный продукт, полученный продукт, т. пл. в °С и другие константы; определения всех [α] проведены в $CHCl_3$): **II**, диацетат **II**, 151—153 (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{23}D$ +105° (*c* 0,46); **II**, 21-монобензоат II, 210—212, (из ацетона-эф.), [α] +129° (*c* 0,325); II, 21-моноацетат, **II**, 206—208,5° (из ацетона-гексана), [α] +112° (*c* 0,31), λ(макс.) 239 *мμ* (ε = 18200) (в сп.); **VI**, **VII**, 204—211, (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{24}D$ +33° (*c* 0,65), λ(макс.) 237 *мμ* (ε = 9500); **VII**, аллопрегнантрион-3,6,20, 223—228 (из ацетона); **VIII**, 11α-окси-16-дегидропрогестерон (**XVIII**), 169—174 (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{24}D$ +138° (*c* 0,56), λ(макс.) 239 *мμ* (ε = 21900) (в сп.); **XVIII**, $\Delta^{4,16}$-прегнадиентрион-3,11,20 (**XIX**), 179—183 (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{24}D$ +246° (*c* 0,85), λ(макс.) 239 *мμ* (ε = 21800) (в сп.); **XIX**, прегнантрион-3,11,20; **IV**, **IX**, 97—99 (из гексана). [α] +27° (*c* 0,34), λ(макс.) 239 *мμ* (ε = 17850), 315 *мμ* (ε = 92) (в сп.); диметиловый эфир $\Delta^5$-3β-кетоэтиожелчной к-ты, **IX**, 100—101 (из гексана), $[\alpha]^{23}D$ +26° (*c* 0,78), λ(макс.) 238 *мμ* (ε = 16500).

Н. Эвергетова

**6Л406. Способ получения *цис*-тестостерона.** Allais André, Hoffmann Charles. Procédé pour la préparation de la *cis*-testostérone. [Les Labs Français de

Chimiothérapie]. Франц. пат. 1216222, 22.04.60.—Для получения *цис*-тестостерона (I) 17-тозил-*транс*-тестостерон (II) вводят в р-цию с ацетатом щел. металла, напр. с ацетатом Na, в присутствии диметилформамида или диметилацетамида при кипении р-рителя; полученный ацетат омыляют р-ром $K_2CO_3$ в спирте или в $CH_3OH$, осаждают неочищ. I подкислением и очищают I кристаллизацией из этилацетата или $C_6H_6$. Пример. Р-р 2,5 *г* технич. тестостерона и 2,5 *г* хлорангидрида *n*-толуолсульфокислоты в 10 *мл* пиридина оставляют на ночь при 20°. Выливают в 100 *мл* воды, подкисляют HCl при размешивании до р-ции на конго, через несколько минут экстрагируют $CHCl_3$, промывают водой, сушат, выпаривают досуха, к остатку прибавляют 10 *мл* изопропилового эфира, отгоняют р-ритель в вакууме (для удаления следов $CHCl_3$) и получают 3,45 *г* (90%) технич. **II**, т. пл. 174° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ +46° (0,5; сп.). Смесь 15 *г* **II**, 7,5 *г* плавленого ацетата Na, 120 *мл* диметилформамида и ~5 *мл* воды (для полного растворения ацетата К) кипятят 7 час., выливают в 1 *л* воды, прибавляют 200 *мл* 1 н. HCl, многократно экстрагируют метиленхлоридом. Экстракты промывают водой, сушат, выпаривают в вакууме, к остатку прибавляют 100 *мл* 95%-ного спирта и в токе азота 10 *мл* 50%-ного р-ра $K_2CO_3$, кипятят 2 часа и выпаривают досуха. Остаток обрабатывают 250 *мл* воды, фильтруют, промывают водой, осадок растворяют с изопропиловым эфиром, затем промывают им и получают 3,3 *г* (34%) неочищ. **I**. Маточный р-р выпаривают досуха, остаток кипятят с гексаном, промывают $C_6H_6$ и получают еще 0,5 *г* **I** (общий выход 39%). Кристаллизацией из этилацетата получают **I** с т. пл. 219°, $[\alpha]^{20}D$ +67° ± 1,5 (*c* 1; сп.). **I** применяют в качестве агента тормозящего деятельность передней доли гипофиза. Ю. Вендельштейн

6Л407. **Получение 3β-окси-$\Delta^{6,8(14)}$-стероидов.** Laubach Gerald D., Brunings Karl J. 3β-hydroxy $\Delta^{6,8(14)}$ steroids and process of preparation of the same. [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2838527, 10.06.58.—К р-ру 4,1 *г* дегидроэргостерилацетата в 20 *мл* сухого $C_6H_6$ прибавляют 200 *мг* гидрохинона в 5 *мл* сухого пиридина, охлаждают до —78°, прибавляют 20 *мл* жидкой $SO_2$, нагревают 16,5 час. при 100°, концентрируют в вакууме, остаток обрабатывают $CH_3OH$, осадок перекристаллизовывают из этилацетата-$CH_3OH$ и получают изодегидроэргостилацетат, выход 73,4%, т. кип. 149—151°, $[\alpha]^{22}D$ —93,8° (*c* 2,01; хлф.). В. Иванова

6Л408. **Новый антибиотик грамицидин *J*.** Отани Сёхэй. [Дзайдан ходзин Нихон косэй буссицу гакудзюцу кёгикай]. Японск. пат. 3997, 20.06.57.—Были выделены и проанализированы два новых антибиотика грамицидин $J_1$ (I) и грамицидин $J_2$ (**II**). Примеры: а) в 26 *л* стерильной среды, содержащей 1% полипептона и 0,5% NaCl культивируют при 37° в течение 72 час. *Bacillus brevis*. Культуральную среду подкисляют HCl до pH 3,8, оставляют на ночь, прибавляют 120 *г* диатомовой земли и центрифугируют. К отделившемуся осадку прибавляют 1 *л* $CH_3OH$, нагревают при помешивании и фильтруют. Экстракцию повторяют три раза. Фильтрат концентрируют в вакууме и вносят в 10 объемов 1%-ного р-ра NaCl. Получают 11,9 *г* неочищ. (82%-ных) кристаллов в-ва (III). Смешивают 0,8 ч. воды, 2 ч. $CH_3OH$, 2 ч. $CHCl_3$ и 0,2 ч. $C_6H_6$ и каждые 100 *мл* верхнего и нижнего слоя помещают в делительную воронку. Р-р III в $CH_3OH$ разделяют противоточной экстракцией и вносят в каждую воронку 3 *мл* конц. HCl. Нижний слой отделяют, концентрируют и получают иглы I, т. пл. 286—287° $[\alpha]^{18}D$ —274°. Элементарный состав: C = 54,43%, H = 7,56%, N = = 13,5%; молекула I содержит: D-лейцин, D-фенилаланин, L-фенилаланин, L-валин, L-пролин, L-орнитин и D-орнитин. б) в 150 *л* стерильной среды, содержащей полипептона 2%, протеина 4% и NaCl 0,5% культивируют *Bacillus brevis* при 37° в течение 24 час. Культуральную среду доводят до pH 4,0, нагревают с 5[...] NaCl, охлаждают, вносят 2,25 *г* диатомовой земли [...] фильтруют через фильтрпресс. Осадок растирают [...] 30 *л* $CH_3OH$, фильтруют и повторяют экстракцию 3 р[а]за. Экстракт концентрируют в вакууме высаливаю[т] NaCl, охлаждают, фильтруют и получают 170 *г* не[-]очищ. (75%-ных) кристаллов (**IV**). К **IV** прибавля[ют] 30 *мл* $CH_3OH$, нагревают с 3 объемами воды и отде[]ляют осадок. Фильтрат высаливают, выделившиес[я] кристаллы растворяют в 30 *мл* $CH_3OH$, прибавляют ра[вн]ное кол-во бутилацетата и концентрируют. В р-р вн[о]сят 200 *г* активной $Al_2O_3$ в $CH_3OH$ и фильтрую[т]. В фильтрат добавляют бутилацетат, перекристаллиз[о]вывают и получают 110 *г* **II**, т. пл. 282—289°, $[\alpha]$[...] —318,8—320,9°, элементарный состав: C = 55,07%, H = = 7,92%, N = 14,51%. В молекулу **II** входят в эквимо[л.] кол-вах: D-лейцин, D-фенилаланин, L-валин, L-проли[н], L-орнитин, D-орнитин. Определены также антибакт[е]риальные активности **I** и **II**. Даны величины мини[м.] конц-ии для угнетения роста (в γ/*мл*) для различны[х] бактерий: стафилококков 0,83—1,1, стрептококк[ов] 1,33—1,54, *diplococcus pneumonia* 1,54, спинномозгово[го] менингита 2,0—2,5, гонококков 1,82—2,86, *bacillus sub-tilis* 1,85—2,2, *vibriocomma* 20,0, дифтерийных бактер[ий] 16,6, бактерий коклюша < 200, инфлюэнции < 2[00], тифозных бацилл < 200, дизентерийных бацилл 33,3—35,7. Н. Прытко[ва]

6Л409. **Получение пенициллинов.** Seifter El[...], Richardson George A. Penicillin process. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2870064, 20.01.59.—Для получения производных пенициллина (I пеницилли[н]) питательную среду ферментируют в аэробных усл[о]виях при 23—26° в течение ≥2 дней, предпочтител[ь]но 5 дней с помощью одного из видов *Penicillium notatum chrysogenum* в присутствии N,N′-*бис*-(оксиацетил)-β,β′-диаминодиэтилдисульфида, в частности N,N′-*бис*-(арилоксиацетил)-диаминодиэтилдисульфида, напр[имер] N,N′-*бис*-(феноксиацетил)- β,β′- диаминодиэтилдисульфида (**II**), и регенерируют образующийся фенокси[...] (**I V**) из культуральной среды. **I V** особенно ценен д[ля] перорального применения. Пример. Na-соль I-V п[о]лучают следующим путем: в питательную среду, со[]держащую 125 *г* лактозы, 150 *г* сухого кукурузно[го] экстракта, 25 *г* $CaCO_3$, 5000 *мл* воды прибавляют 1 *г* **II**, растворенного в 2—3 *мл* спирта и пенициллинову[ю] плесень NRRL 1976. По 200 *мл* полученной культурал[ь]ной жидкости помещают в колбы, емкостью на 1 [л,] ферментируют 5 дней при 23—26°, фильтруют, охла[]ждают до 0°, подкисляют $H_3PO_4$ до pH 2,2 экстраг[и]руют равным объемом амилацетата. Отделенный орга[]нич. слой промывают 3 × 100 *мл* воды, к которой [во] время экстракции прибавляют 0,1 н. $NaHCO_3$ пока p[H] водн. фазы не достигнет 7,0—7,3. Объединенный вод[н.] р-р, охлажденный до 0° и подкисленный $H_3PO_4$ д[о] pH 2,2 экстрагируют 3 × 100 *мл* эфира. Эфирный р-[р] пропускают через силикагелевую колонку (диа[м.] 30 *мм* и высота 250 *мм*), содержащую фосфатный бу[]фер с pH 6,2. Колонку промывают 6 × 100 *мл* эфир[а], содержащего в каждой порции, возрастающие кол-в[а] $CH_3OH$ (0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 и 3%). Силикагель делят [на] 12 равных частей, которые (каждая отдельно) промы[]вают 3 × 30 *мл* 1/15 М фосфатным буфером с pH 7,[...] Полученные при промывании каждой из 12 частей си[]ликагеля р-ры микробиологически проверяют на со[]держание в них I. Р-ры с наибольшим содержание[м] объединяют, охлаждают до 0°, подкисляют до pH 2,2 экстрагируют 3 × 50 *мл* $CHCl_3$. Объединенные экстра[к]ты пропускают через силикагелевую колонку, соде[р]жащую фосфатный буфер с pH 6,2, затем промыва[ют] 3 × 150 *мл* $CHCl_3$, содержащим в каждой порции во[з]растающие кол-ва $CH_3OH$ (1, 2 и 3%). После этого си[]ликагель делят на 12 равных частей, которые пром[ы]ваются 3 × 30 *мл* 1/15 *М* фосфатного буфера с pH 7[...] Р-ры с наибольшим содержанием I объединяют, охл[...]

...ждают до 0°, подкисляют до pH 2,2 и обрабатывают 3 × 100 *мл* эфира. Объединенный эфирный р-р промывают 75 *мл* холодного разб. р-ра NaOH, причем pH водн. среды доводят до 7,0 прибавлением 0,1 н. NaOH. Полученный продукт выделяют вымораживанием, очищают растворением в нескольких *мл* абс. ацетона, из которого продукт при стоянии выпадает в виде кристаллов. Выделившиеся кристаллы отделяют центрифугированием, промывают абс. ацетоном. Для дальнейшей очистки в-во растворяют в небольшом кол-ве водн. ацетона, фильтруют и прибавлением к р-ру абс. ацетона выделяют кристаллич. продукт. Последний состоит из 2,7% I-X, 4,5% I-G, 58,5% IV, 17,1% I-дигидро-F и 17,2% I-K. В наибольшем кол-ве образуется I-V. Если в питательную среду добавляют N,N′-*бис*-(аллилоксиацетил)-цистин, или N,N′-*бис*-(бутоксиацетил)-цистин, то аналогично приведенному примеру соответственно получают аллилокси-I или бутокси-I. Для получения II 20 *г* β-меркаптоэтиламина в 300 *мл* воды окисляют прибавлением 30%-ной $H_2O_2$ (до отрицательной р-ции с нитропруссидом Na на свободную SH-группу). Охлажденный льдом р-р подщелачивают NaOH до pH 9,0, прибавляют при перемешивании по каплям 53,3 *г* феноксиацетилхлорида (поддерживая pH в р-ре периодич. прибавлением NaOH при прежнем значении), после чего перемешивают еще 20 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают многократно водой, растворяют в 400 *мл* спирта и оставляют медленно кристаллизоваться. Выход II 40 *г* (72,8%), т. пл. 110,5—112,5°. Для получения I можно не выделять II в чистом виде. Различные ацетильные производные цистина получают, напр., следующим путем: 24 *г* цистина растворяют в 200 *мл* 1 н. NaOH и охлаждают льдом и небольшими порциями прибавляют 0,9 *г* фенацетилхлорида прибавлением щелочи поддерживая реакционную смесь щелочной (по фенолфталеину). После прибавления хлорангидрида р-р перемешивают еще 20 мин., подкисляют до pH 2,0 разб. к-той; выделившаяся смолообразная масса вскоре начинает кристаллизоваться. Полученный N,N′-*бис*-(фенацетил)-цистин растворяют в большом объеме ацетона, нагревают до кипения и фильтруют. Р-р разбавляют ацетоном, охлаждают, снова фильтруют, р-ритель отгоняют в вакууме при 50°. Выход 74,2%, т. пл. 120—121° (из ацетона). Приведены примеры получения смеси производных I при применении других вышеуказанного типа веществ. Л. Клейменова

**6Л410. Способ повышения выхода и устойчивости стрептомицина, полученного ферментативным методом.** Smolek Karel, Hodinář František, Uldrych František. Způsob zvyšování a stabilisace produkce streptomycinu při fermentační výrobě. Чехосл. пат. 93124, 15.12.59.—В питательную среду при получении стрептомицина (I) добавляют 5-этил-5-(1-метилбутил)-тиобарбитуровую к-ту (II) в кол-ве 0,0001—0,0005 об. %. Стерильную питательную среду, содержащую (в %): 4 глюкозы, 3 соевой муки, 0,8 $CaCO_3$, 0,4 $(NH_4)_2SO_4$, 0,5 NaCl, 0,026 $KH_2PO_4$, 0,4 50%-ного кукурузного экстракта, 0,00033 II, инокулируют *Streptomyces griseus*, культивируют 120—130 час. при 27° в обычных условиях и получают антибиотик активностью 5500 *ед/мл*. З. Смелый

**6Л411. Способ выделения из растворов антибиотиков тетрациклинового ряда с применением ионитов.** Kasszán Béla, Mikes János, Gyimesi József, Senkariuk Vladimir, Vadkerty Tibor. Eljárás tetraciklin típusú antibiotikumoknak oldataiból ioncserélő gyantával való elkülönítésére. [Gyógyszeripari Kutató Intézet]. Венг. пат. 146217, 15.02.60.—3 *л* ферментационной жидкости, подкисленной $(COOH)_2$ до pH 2, содержащей 2560 *ед/мл* окситетрациклина (I), пропускают последовательно через 3 колонки, содержащие по 50 *мл* катионита микион PSM (сополимер стирола и дивинилбензола) в H-форме; колонки промывают дистил. водой и $CH_3OH$, вымывают 1,5 н. HCl в $CH_3OH$. Содержание I в элюате 10 000—12 000 *ед/мл*. К элюату прибавляют р-р NaOH в $CH_3OH$ до pH ~3, фильтрат концентрируют в вакууме при 25—30°, выделившийся хлоргидрат отделяют, промывают 1,5 н. HCl в $CH_3OH$, растворяют в воде, прибавляют 2 н. NaOH и получают 4,8 *г* (65%) дигидрата I. С. Розенфельд

**6Л412. Способ выделения веществ, обладающих гипотенсивным действием, из растворов тетрациклиновых антибиотиков.** Musil Jiří. Způsob odstraňování látek s hypotensivním účinkem z roztoků tetracyklinových antibiotik. Чехосл. пат. 93127, 15.12.59.—Для очистки р-ров тетрациклиновых антибиотиков к ним добавляют адсорбенты, напр. фосфаты Al, Ca или Ba, ферроцианид Cu или $Ag_2SO_4$. После перемешивания суспензию фильтруют. К 100 *мл* р-ра хлортетрациклина в бутилацетате прибавляют 10 *г* $Al_3PO_4$, перемешивают 15 мин., добавляют 10 *г* активной кремневой к-ты и снова перемешивают. Препарат содержит 20 γ гипотенсивных в-в. З. Смелый

**6Л413. Очистка хлортетрациклина.** Winterbottom Robert, Mendelsohn Harold, Muller Siegfried Arthur, McCormick Jerry Robert Daniel. Purification of chlortetracycline. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2899422, 11.08.59.—К р-ру 3,5 *г* неочищ. хлортетрациклина (I) (800 γ/*мл*) в 1,5 *л* воды прибавляют 1,7 *г* Na-соли 2,4-дихлорфенол-6-сульфокислоты (II), подкисляют 25%-ной $H_2SO_4$ до pH 2, извлекают 375 *мл* метилизобутилкетона (III), к водн. слою прибавляют 1 *г* II, вторично извлекают III (3 × 150 *мл*), экстракты упаривают в вакууме при 40° до 31 *мл*, прибавляют 0,6 *мл* конц. HCl, осадок отделяют, промывают 5 *мл* 2-этоксиэтанола и получают 2,15 *г* хлоргидрата I (сод. 994 γ/*мл*). Вместо II были применены также Na-соли 2,4-динитронафтол-7-сульфокислоты и других к-т с молекулярным весом 200—600, содержащих $RSO_3H$ или $ROSO_2OH$-группы (R — инертный гидрофобный органич. радикал). С. Окунь

**6Л414. Способ получения солей.** Walasek Otto F. Process of preparing salts. [Abbott Labs]. Пат. США 2881163, 7.04.59.—Патентуется способ получения солей эритромицина (I) активных против многих грамположительных и -отрицательных бактерий, риккетсий и вирусов. 1353 *л* неосветленного водн. р-ра ацетата I, активностью 39000 *ед/мл* (pH 7,3) обрабатывают адсорбентами (5733 *г* Hyflo и 2047 *г* Nuchar C-190-N), взбалтывают 15 мин., фильтруют, прибавляют 545 *л* ацетона, 10%-ный NaOH (до pH 8,2) и 307 *кг* NaCl, подщелачивают 10%-ным NaOH до pH 10,6, нагревают до 45° при перемешивании, органич. слой отделяют, добавляют 18 *кг* стеариновой к-ты, фильтруют при 45°, разбавляют равным объемом теплой (45°) воды, охлаждают в течение 16 час. до 18°, фильтруют, осадок промывают 50%-ным ацетоном, высушивают в вакууме при 45° и получают стеарат I, выход 72,5%, активность 610 *ед/мг*. Л. Стекольников

**6Л415. Получение и выделение антибиотика пирромицина.** Brockmann Hans, Lenk Werner. Herstellung und Gewinnung des Antibiotikums Pyrromycin. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1065134, 3.03.60.—Пирромицин (I) получают с применением культуры *Streptomyces* DOA 1205 на обычных питательных средах, с последующей экстракцией I из культуральной жидкости или мицелия бутанолом. I подавляет рост *Staph. aureus* в разбавлении 1 : 500 000 и по своим характеристикам отличается от всех других известных антибиотиков. 700 *л* питательной среды, состава (в %): 2,0 глицерина, 0,25 гликоколя, 0,10 NaCl, 0,10 $K_2HPO_4$, 0,01 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,01 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,01 $CaCO_3$ и 2,0 агара стерилизуют при 120° (2 × × 20 мин.), инокулируют культурой *S.* DOA 1205 и перемешивают 96—120 час. при 30° (pH 7,7). Мицелий отделяют, культуральную жидкость упаривают в вакууме до 500 *л*, экстрагируют 200 *л* $C_4H_9OH$, экстракт

упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 1 *л* $CHCl_3$, р-р промывают 1 *л* воды и $CHCl_3$ отгоняют на водяной бане (70—75°). Отфильтрованный мицелий экстрагируют ацетоном (несколько раз по 4 *л*, последний раз с добавлением 0,5% HCl), экстракты нейтрализуют $NH_4OH$, ацетон отгоняют, остаток (120 *г*) экстрагируют 2,5 *л* бутанола, р-ритель отгоняют, остаток перемешивают с водой, водн. р-р упаривают в вакууме при 45°, остаток растворяют в $CH_3OH$, добавляют равный объем ацетона, фильтруют и упаривают. Остаток кипятят с ацетоном, охлаждают и получают хлоргидрат I, т. пл. 162—165°. 300 *мг* хлоргидрата I смешивают с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 1 *мл* пиридина и небольшим кол-вом *п*-толуолсульфохлорида, оставляют на 3 часа при ~20°, разбавляют водой, экстрагируют $CHCl_3$, р-ритель отгоняют, остаток растворяют в ацетоне и хроматографируют на подкисленном (HCl) силикагеле, вымывая ацетоном и получают хлоргидрат тетраацетата I, $[\alpha]^{23}D$ +52° (хлф.). А. Гинзбург

**6Л416. Получение олигомицина.** McCoy Elizabeth F., Peterson William H. Oligomycin and process of preparing the same. [Wisconsin Alumni Research Foundation]. Пат. США 2927057, 1.03.60.—К ферментационной среде, содержащей (в %): 0,4 $(NH_4)_2HPO_4$, 0,2 $KH_2PO_4$, 1 мелассы, 0,1 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1 свиного сала, добавляют NaOH до pH 7, инокулируют 4% культуры *Streptomyces diastatochromogenes*, выдерживают 24 часа при 29°, перемешивании и аэрации, добавляют 0,5% $CaCO_3$, 1% свиного сала и 6% поверхностноактивного в-ва катионного типа и выдерживают еще 72 часа в тех же условиях. Мицелий отделяют, экстрагируют равным по объему кол-вом ацетона, затем водн. ацетоном, экстракты упаривают, остаток обрабатывают этилацетатом, р-ритель отгоняют, прибавляют технич. гексан, осадок отделяют, растворяют в спирте, обрабатывают активированным углем, нагревают до 40° и олигомицин осаждают добавлением воды. В. Иванова

**6Л417. Получение оротовой кислоты.** Severa Zdeněk, Zajíček Jiří, Doskočil Jiří, Herold Miloš, Škoda Jan, Sebestová L., Šorm František. Způsob přípravy kyseliny orotové. Чехосл. пат. 92561, 15.11.59.—Оротовую (4-урацилкарбоновую) к-ту (I), применяемую для лечения заболеваний печени, получают ферментативным путем из азаурацила действием *Escherichia coli* с последующим хроматографич. выделением продукта. Для получения меченой I в питательную среду вводят $(NH_4)_2SO_4$ с $N^{15}$ и глюкозу с $C^{14}$. 200 *л* питательной среды, содержащей (в %): 0,26 $(NH_4)_2SO_4$, 2,9 $Na_2HPO_4$, 0,27 $KH_2PO_4$, 0,06 NaCl, 0,001 KCl, 0,025 $MgSO_4$ и 0,0015 $FeSO_4$, стерилизуют 20 мин. при 120°, охлаждают, фильтруют, повторно стерилизуют (20 мин. 120°), добавляют 0,36% глюкозы в виде 30%-ного стерильного р-ра (pH 7,3). После охлаждения до 37° инокулируют 2 *л* культуры *E. coli*, выращенной на среде того же состава (15 час.), перемешивают 4 часа при аэрации, добавляют горячий стерильный 5%-ный водн. р-р 22,5 *г* 6-азаурацила и выдерживают еще 10 час. в тех же условиях. Смесь центрифугируют, пропускают через колонку с 3300 *г* активированного угля со скоростью 1000 *мл/мин*, колонку промывают водой и вымывают 2%-ным $NH_4OH$ в 50%-ном $CH_3OH$. Элюат концентрируют в вакууме при 30—45° до 0,1 объема, охлаждают до 0° и получают 48 *г* кристаллич. I. З. Смелый

**6Л418. Получение хамазулена из растений семейства сложноцветных.** Šorm František, Herout Vlastimil. Způsob výroby chamazulenu z rostlin čeledi složnokvětých (Compositae). Чехосл. пат. 87744, 15.10.58.—Хамазулен (I) получают дегидрированием экстракта лекарственного сырья, содержащего гваянолиды. 695 *г* высушенного растения *Herba absinthii* экстрагируют на холоду 96%-ным спиртом, экстракт упаривают в вакууме при 100°/0,15 *мм* и получают 71,1 *г* сухого остатка. а) 1,05 *г* сухого остатка нагревают 10 мин. при 270—300° с 200 *мг* тонкоизмельченного S… продукт перегоняют и получают концентрат, содерж… щий 20,5 *мг* I. б) К 63,75 *г* сухого остатка прибавля… 100 *мл* $CHCl_3$ и 75 *мл* воды, взбалтывают, водн. сло… экстрагируют $CHCl_3$ (2 × 250 *мл*), экстракт упарива… остаток высушивают в вакууме и получают 40,95 … гваянолидового концентрата (ГК). 39,35 *г* ГК и 8 *г* S… постепенно нагревают до 260°, выдерживают 15 ми… при 260—300°, перегоняют с паром и получают 4,50 … маслянистого продукта, содержащего 1125 *мг* I. 5,05 … полученного продукта растворяют в 10 *мл* петр. эф… ра, и экстрагируют последовательно 10,3 и 2 *мл* кон… HCl. Кислый р-р вливают в 750 *мл* ледяной воды, экс… рагируют эфиром (150 и 50 *мл*), экстракт промыва… р-ром $NaHCO_3$, сушат $Na_2SO_4$, эфир отгоняют, остат… перегоняют и получают 1,05 *г* I, температура кипен… 123°/0,4 *мм*, тринитробензолат, т. пл. 131—132° (из сп… Т. Зваро…

**6Л419. Выделение хлорофилла и стероидных а… калоидов из растений семейства *Solanaceae*.** Svob… da Bedřich, Čekan Zdeněk. Způsob isolace chl… rofylu a steroidních alkaloidů z rostlin čeledi Solanacea… Чехосл. пат., 92304, 15.10.59.—1000 *г* сухих листь… *Solanum aviculare* экстрагируют в аппарате Сокслет… трихлорэтиленом до тех пор, пока вытекающий р-ри… тель не становится практически бесцветным и полу… чают 50 *г* неочищ. хлорофилла. Листья посл… экстракции обрабатывают 10 *л* 2%-ной $H_2SO_4$. Кислы… р-р подщелачивают $NH_4OH$, нагревают до 70° и посл… охлаждения фильтруют. Процесс повторяют 3—5 ра… Осадок высушивают, экстрагируют $CH_3OH$ и получа… 50 *г* глюкоалкалоидов, содержащих значительно мен… ше примесей, чем при обычных способах извлечени… Т. Зваро…

**6Л420. Способ получения продуктов на основе со… лодкового корня.** Procédé pour préparation de produits à base de racine de réglisse. [Soc. An. pour la Diffusio… Industrielle]. Франц. пат. 1165856, 30.10.58.—Для полу… чения изготовляемых в кондитерском произ-ве кон… фет от кашля из солодкового корня, семян аниса … восстановленного Fe, почти не содержащих глицирриз… новой к-ты (I), солодковый корень длительно экстра… гируют водой при нагревании, к экстракту прибав… ляют семена аниса и порошок восстановленного Fe… после размешивания фильтруют и выпаривают филь… трат досуха. Продукт получаемый известным ране… способом содержит до 14% вредной I. Пример. 1 … измельченного солодкового корня нагревают при 10… несколько часов с 10 *л* воды, повторяют экстракцию… тех же условиях с 10 *л* свежей воды, экстракты охла… ждают до 36°, прибавляют 12 *г* семян аниса и 26 *г* вос… становленного Fe, размешивают 2 часа, фильтрую… через инфузорную землю, фильтрат выпаривают в ва… кууме досуха и получают 68 *г* продукта. К смеси 10 … продукта и 100 *мл* воды прибавляют 10 *мл* 25%-ного водн. $NH_3$, осадок промывают 2 раза 10%-ным $NH_3$, р-… подкисляют 6 н. HCl до pH 1, осадок I фильтруют, про… мывают водой, сушат в вакууме над силикагелем д… постоянного веса и получают 27 *мг* I. Ю. Вендельштей…

**6Л421. Способ выделения фитостеринов из соевы… жмыхов.** Ямаути Сёхэй. [Ямаути Сёхэй]. Японск… пат. 2673, 20.04.59.—К соевым жмыхам прибавля… 8—10% $H_2SO_4$ 60—66° Bé, перемешивают при 80—120… получают темное масло, которое промывают водой… обезвоживают, перегоняют в вакууме, полученное свет… лое масло вновь разлагают и перегонкой или экстра… гированием концентрата выделяют концентрат фито… стеринов. К 3000 *кг* соевых жмыхов прибавляют 240 … $H_2SO_4$ 66° Bé, перемешивают острым паром в течени… 10 час. при 110°, оставляют 5 час. стоять и отделя… ~1350 *кг* темного масла. Это масло разлагают нагре… ванием в автоклаве, получают 50 *кг* глицерина … 1250 *кг* темного масла, которое промывают водой, с…

шат и перегоняют в вакууме при 4 *мм*, получают 1000 *кг* алифатич. к-т и 250 *кг* смолы. Последнюю разлагают и вновь перегоняют, получают 75 *кг* алифатич. к-т и 175 *кг* смолы. 50 *кг* этой смолы и 50 *кг* NaOH 16° Bé перемешивают острым паром в течение 5 час. в автоклаве, по окончании гидролиза прибавляют 500 *л* *н*-гексана, перемешивают 3 часа при 20° и извлекают 12 *кг* фитостеринов, которые для очистки 5 раз кристаллизуют из спирта и получают следующую смесь фитостеринов: кампестерин, стигмастерин, β- и γ-ситостерины, стигмастанол и γ-ситостанол, общий выход ~9%. С. Петрова

**6Л422. Противораковые антибиотики из плазмы больных раком.** Усияма Ацуо, Миясака Такаки. Японск. пат. 3998, 20.06.57.—Плазму больного раком смешивают с равным кол-вом стерильной ферментативной среды и культивируют 2—7 дней при 37° для получения нового вида *Proteus immunitatis anticarcinomatosa*, который выращивают 7 дней при 30—37° в культуральной среде, затем фильтруют. Доводят $Na_2CO_3$ pH фильтрата до 8,0, хорошо перемешивают с равным кол-вом $C_4H_9OH$ и выдерживают 3 часа. Прибавляют к верхнему слою жидкости HCl или $H_2SO_4$ до pH 3, перемешивают, выдерживают 12 час, отгоняют в вакууме, прибавляют 3—5 объемов $CH_3OH$ фильтруют. Фильтрат выпаривают в вакууме и получают HCl- или $H_2SO_4$-соль нового антибиотика — $C_{11}H_{17}NO_3$: светло-желтые очень гигроскопич. кристаллы, т. пл. 195° (разл.). УФ абсорбция водного р-ра 365 и 410 мμ, стабилен при 100°. Полученный антибиотик разрушает раковые клетки и грамположительные бактерии. Подкожное или внутримышечное введение 2—5%-ного водного р-ра в кол-ве 1 *мл* каждый день или через день дает хорошие результаты без вредных побочных явлений. Описаны результаты клинических испытаний. Н. Прыткова

**6Л423. Получение неочищенного гепарина.** Bush Jess A., Freeman Leon D., Hagerty Elliot B. Process for preparing crude heparin. [Southern California Gland Co.]. Пат. США 2884358, 28.04.59.— К 2250 *кг* говяжьих кишок прибавляют 800 *л* воды и 40 *л* $CHCl_3$, перемешивают, нагревают до 32°, прибавляют 20 *л* толуола, выдерживают 17 час., прибавляют р-р 120 *л* лед. $CH_3COOH$ в 140 *л* 30%-ного $NH_4OH$, подщелачивают 50%-ным NaOH до pH 9,6 при 26°, прибавляют воду до общего объема 1200 *л*, перемешивают, выдерживают 2 часа при 60°, доводят до кипения, прибавляют 90 *кг* перлита, фильтруют, осадок промывают 800 *л* горячей воды, фильтрат оставляют на ~16 час., прибавляют 96 *л* экстракта панкреатина (через каждые 12 час. в течение 3 дней), нагревают до кипячения, охлаждают до ~20° и фильтруют. 400 *л* фильтрата содержит 40 000 000 ед. гепарина. Прибавляют 20 *кг* *н*-октиламина, подкисляют лед. $CH_3COOH$ до pH 6,5, прибавляют 80 *л* метилизобутилкетона, перемешивают 1 час, оставляют на ~16 час. К 30 *л* продукта на границе раздела слоев прибавляют 120 *л* $CH_3OH$, нагревают до ~50°, доводят до pH 9,0, охлаждают ~16 час., осадок промывают 20 *л* $CH_3OH$, суспендируют в 20 *л* воды, сушат и получают 1000 *г* продукта, содержащего 38 000 000 ед. гепарина. В. Иванова

**6Л424. Способ получения кристаллического билирубина высокой степени чистоты.** Orosz Ferenc, Thiele Kurt. Eljárás nagytisztaságú kristályos bilirubin előállitasára. [Richter Gedeon Vegyészeti Gyár Rt.]. Венг. пат. 146380, 15.03.60.—Билирубин (I) получают из свежей или консервированной [$Ca(OH)_2$ или $NaHSO_3$] желчи животного осаждением HCl, с последующей экстракцией I из осадка кипячением с р-рителем, напр. $CHCl_3$. 50 *кг* свиной желчи подкисляют, при интенсивном перемешивании, разб. HCl (1 : 1), осадок (~10 *кг*) кипятят 2 часа в 30 *л* $CHCl_3$ в присутствии 1,5% $NaHSO_3$, экстракт фильтруют, выпаривают досуха в вакууме, остаток экстрагируют спиртом, водой и эфиром и получают 22,5 *г* чистого I. С. Розенфельд

**6Л425. Фракционирование и очистка белков плазмы или сыворотки крови.** Richter Péter, Tóth István. Eljárás plazma, illetve szérumfehérjék frakcionálására és tisztítására. [Humán Oltóanyagtermelő és Kutató Intézet]. Венг. пат. 145287, 15.09.59.—Фибриногеновую фракцию осаждают спиртом при pH 5,6—5,8, а из полученной обычным способом γ-глобулиновой фракции γ-глобулин экстрагируют равным по объему плазмы кол-вом 15%-ного спирта, содержащего 0,04—0,06% NaCl, при pH 5,1—5,2 и т-ре от —2 до —3°; из маточного р-ра альбуминовую фракцию осаждают 20—25%-ным спиртом и альбумин экстрагируют 5%-ным спиртом. К 10 *л* цитратной плазмы или сыворотки крови, разбавленной 10 *л* воды и охлажденной до 0—1°, прибавляют при pH 5,6—5,8 (2 н. $CH_3COOH$) 103,4 *мл/л* охлажденного до —15° 96%-ного спирта, центрифугируют при —3°, фильтрат подщелачивают 2 н. NaOH до pH 7,2, прибавляют при —5° 130 *мл/л* 96%-ного спирта, оставляют на ~16 час. при —5°, жидкость декантируют, осадок центрифугируют и экстрагируют при pH 5,1—5,2 и т-ре от —2 до —3°; 10 *л* 15%-ного спирта, содержащего 0,4—0,6% NaCl; к фильтрату от центрифугирования прибавляют при pH 6,8—7,2 (2 н. $Na_2HPO_4$) и т-ре —5°, 96%-ный спирт до конц-ии 20—22%, через ~16 час. центрифугируют, осадок суспендируют при —3° в равном объеме дистил. воды, сушат сублимацией и получают γ-глобулин, выход 9—16%. Декантированную жидкость после отстоя при pH 4,8 ($CH_3COOH$) и —5°, центрифугируют, осадок суспендируют в 1280 *мл/мг* 5%-ного спирта (—2°), центрифугируют, к фильтрату прибавляют 0,5 по объему кол-во 5%-ного спирта, сушат сублимацией и получают альбумин, выход 40—45%. С. Розенфельд

**6Л426. Фракционное извлечение окситоцина и вазопрессина (β-гипофамина) из задней доли гипофиза.** Сакота Наоити, Цукуда Кидзэн. Японск. пат. 4600, 6.07.57.—50 *г* задней доли гипофиза (в виде порошка) нагревают ~30 мин. с 5 *л* $CH_3COOH$ при 95°, быстро охлаждают, фильтруют, фильтрат пропускают со скоростью 200 *мл/час* через колонку диам. 7,5 *см* и длиной 15 *см*, наполненную амберлитом IRC-50 (100—250 меш), предварительно обработанным буферным р-ром $CH_3COONH_4$ (pH 5,0). Смолу вымывают 0,1 *M* $CH_3COONH_4$ (pH 7,0), получают окситоцин, затем 0,1 *M* $CH_3COONH_4$ (pH 8,5) и получают вазопрессин. Выход обоих >90%. Н. Прыткова

**6Л427. Половые гормоны из передней доли гипофиза.** Такэда Кэнъити, Оцука Хидэо, Нода Сатинао [Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2698, 1.05.57.—Переднюю долю гипофиза быка экстрагируют $(CH_3)_2CO$, р-ритель удаляют, 50 *г* остатка сушат и выдерживают в рефрижераторе с 10 объемами 40%-ного спирта в течение 2 дней (в качестве буфера для поддержания pH 5,0 прибавляют $CH_3COOH$ и $CH_3COONa$), после чего фильтруют. К фильтрату прибавляют спирт. Осадок собирают, растворяют в воде, прибавляют 1%-ный р-р акринола (лактат 2-этокси-6,9-диаминоакридина) и смесь фильтруют. К фильтрату прибавляют большое кол-во $(CH_3)_2CO$, осадок растворяют в воде, прибавляют $(CH_3)_2CO$ до содержания его 33%, смесь фильтруют, к фильтрату добавляют $(CH_3)_2CO$ до содержания его 50—55%, осадок отфильтровывают, растворяют в воде и переосаждают $(CH_3)_2CO$. Получают половой гормон в кристаллич. виде (иглы). Н. П.

**6Л428. Получение лекарственных препаратов, действующих через лимфатическую систему.** Herold Miloš, Hoffman Josef, Málek Prokop, Čapková Jiřina, Heřmanský Miroslav, Vondráček Miloslav, Kolc Jiří. Způsob výroby léčivých přípravků se zvýšenou schopností pronikání do lymfatického systému. Чехосл. пат. 90981, 15.07.59.—Лекарствен-

ные в-ва основного характера, способные образовать соли с к-тами, превращают в водорастворимые соли поликислот, содержащих группы $—SO_3H$, $—OSO_3H$ или $—OPO(OH)_2$, полученных сульфированием и фосфорилированием полисахаридов. Труднорастворимые или нерастворимые соли переводят в легкорастворимую форму добавлением избытка макроаниона, или нейтр. электролита. К 10 *г* сульфата стрептомицина добавляют 30 *г* Na-соли сульфата декстрана (мол. в. 7000), тщательно перемешивают в стерильных условиях, прибавляют воду и получают прозрачный р-р комплекса антибиотика с сульфатом декстрана для парентерального применения. З. Смелый

6Л429. **Получение смесей аминокислот, применимых в качестве лекарственных препаратов для внутривенного введения, ферментативным гидролизом с последующим диализом.** Sätt att genom enzymatisk hydrolys och efteföljande dialys av äggviteämnen framställa för näringstillförsel, särskilt intravenös sådan, avsedda aminosyrablandningar). [K. A. J. Wretlind]. Швед. пат. 170695, 15.03.60.—Указанные смеси получают ферментативным гидролизом белков при т-ре $\geqslant 30$ (70—80°) и pH 4—8,5 и очищают диализом. Образующаяся при гидролизе глутаминовая к-та при нагревании превращается в пирролидонкарбоновую к-ту (I). Содержание I должно составлять 1,5—2% (4—8%) от общего содержания аминокислот. К 50 *кг* казеина в 1000 *л* воды добавляют NaOH до pH 7—8,5. В качестве консервирующего в-ва применяют толуол. К смеси прибавляют 0,3 *кг* тонкоизмельченной поджелудочной железы, и 0,1 *кг* препарата, содержащего эрепсин или полипептидазу из слизистой оболочки кишек, т-ру доводят до 37°, выдерживают при этой т-ре до прекращения изменения содержания аминного азота, упаривают до объема ~200 *л* и нагревают 96 час., при 55°. Смесь аминокислот содержит 3—8% I. Б. Фабричный

6Л430. **Составы для перорального применения.** Richter Virgil John. Oral compositions. [Colgate-Palmolive Co.]. Австрал. пат. 214274, 13.09.56.—Патентуются составы для зубоврачебных целей в виде капель, порошков, паст, полосканий и т. п., содержащие смесь ациламида низшей алифатич. аминокислоты (с 12—16 атомами С в ациле) с различными силиконами. В составы добавляют различные коррегирующие, отбеливающие, эмульгирующие и консервирующие средства. Примеры: 1) зубной крем, состав (везде в %): 2) N-лаурилсаркозида Na (I), 1 метилсиликона (II) (вязкость 350 *с стокс*), 5 $CaCO_3$, 45 $Ca_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, 30 глицерина, 14 воды, а также растворимый сахарин, коррегирующее в-во, консерванты и стабилизаторы. 2) Зубной порошок: 4 I, 2 динатриевой соли пирофосфорной к-ты, 1 II (350 *сст*), 0,1 сахарина, 2,5 коррегирующего в-ва и $Ca_2HPO_4 \cdot 2H_2O$. 3) Полоскание: 0,1 I, 0,1 метилфенилсиликона (III) (35—60 *сст*), 20 спирта, 0,1 коррегирующего в-ва, 0,1 сахарина и вода, 4) Зубные капли: 6 лаурилсаркозида К, 0,2, III, 10 спирта, 2,5 коррегирующего в-ва, 0,3 сахарина и вода). 5) Жевательная резинка: 0,5 I, 0,5 II (1000 *сст*), 20 жевательной резины, 60 сахарозы, 18,5 кукурузного экстракта и коррегирующее вещество. Л. Стекольников

6Л431. **Основа для дерматологических эмульсий и мазей.** Monot Pierre Louis Victor. Excipient for dermatological uses. Австрал. пат. 225209, 28.10.59.—Патентуется основа, представляющая собой смесь 15—50% эфиров полиоксиэтиленгликоля и гидрогенизированных глицеридов с 85—50% частично гидрогенизированных триглицеридов растительного или животного происхождения (кокосовое и пальмовое масла, спермацет). Компоненты смешивают при нагревании и охлаждают при перемешивании. Основа обладает высокой проникающей способностью, лиофильна, легко смешивается с различными препаратами, индиферентна, легко смывается холодной водой и устойчива при хранении. В. Иванова

6Л432. **Смесь ионообменных смол для применения в дерматологии.** Thurmon Francis M., Kunin Robert. Dermatological mixture of ion-exchange resins. [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2857311, 21.10.58.—Патентуются препараты в виде присыпок, лосьонов и мазей, содержащие смесь тонкодиспергированных сульфированной катионообменной смолы в Н-форме (сополимер стирола с дивинилбензолом), карбоксильной катионообменной смолы в Н-форме (сополимер акриловой к-ты с этилендиметакрилатом или метакриловой к-ты с дивинилбензолом) и анионообменной смолы в основной форме (сополимер метакрилата с дивинилбензолом и триэтилентетрамином или диэтилентриамином) в различных соотношениях в зависимости от требуемого pH. Приведены прописи. М. Алюшин

6Л433. **Способ приготовления лекарственных порошков.** Умэмура Канэро. [Мэйдзи нюгё кабусики кайся]. Японск. пат. 2648, 18.04.59.—Лекарственные средства в виде порошков получают обработкой талька, каолина, $Al_2O_3$, $CaCO_3$, ZnO, $H_3BO_3$ и других соединений в порошкообразной форме вместе или отдельных компонентов парами алкилгалоидсиланов, алкилгалоидсиланами или алкилсилоксановыми смолами в органич. р-рителе с последующей сушкой, после чего к ним прибавляют лекарственные в-ва и другие компоненты. Тальк (величина частиц 2 μ) для обезвоживания обрабатывают 0,5% $(CH_3)_2SiCl_2$ в парообразном состоянии, затем для получения лекарственного порошка готовят смесь: 70% обезвоженного талька, 10% $CaCO_3$, 10% каолина, 5% ZnO, 4,5% $H_3BO_3$ и 0,5% антисептич. препарата и душистого в-ва. 10 *кг* каолина (величина частиц 1,5 μ) размешивают в 20 *л* $C_6H_6$, содержащего 3% $(CH_3)_2SiCl_2$ и 1% $(CH_3)_3SiCl$, отфильтровывают и сушат. Для приготовления лекарственного порошка применяют: 40% талька, обезвоженного $(CH_3)_2SiCl_2$ в паровой фазе, 30% талька, 10% $CaCO_3$, 5% каолина, обезвоженного р-ром алкилхлорсиланов, 5% каолина, 5% ZnO, 4,5% $H_3BO_3$ и 0,5% антисептич. препарата и душистого в-ва. Приведены аналогичные примеры. С. Петрова

6Л434. **Анальгетика.** Marshall Philip Guy, McCrea Patrick Anthony, Chapman Marguerite, Vera Aveling. Analgesic compounds. [British Schering Ltd]. Англ. пат. 831071, 23.03.60.—Терапевтические препараты, содержащие в качестве активных ингредиентов карбаматы замещ. фенолов, причем заместителями являются алкилы или алкоксилы с 1—3 атомами С в мета-положении к остатку карбамата, а по меньшей мере одно из ортоположений к остатку карбамата должно быть свободным. В качестве носителей для перорального применения используют нетоксичные твердые в-ва (в таблетках) или масла и жидкий полиэтиленгликоль (в капсулах). В частности патентуются карбаматы *м*-крезола, 2,3-диметилфенола (I фенол), 2,5-диметил-I, 2,3,5-триметил-I и 3-этил-5-метил-I. Карбаматы получают р-цией замещ. I с щел. цианатом и трихлоруксусной к-той или замещ. фенол в присутствии щелочи вводят в р-цию с фосгеном и обрабатывают $NH_3$. Некоторые из полученных карбаматов, напр. карбамат 2,3-диметил-I активнее морфина или петидина при относительно низкой токсичности. Примеры: а) К суспензии 32,5 *г* NaCNO в 54 *г* *м*-крезола и 150 *мл* $CCl_4$ прибавляют 1 час при 50° 81,7 *г* трихлоруксусной к-ты в 180 *мл* $CCl_4$, размешивают 4 часа, охлаждают и прибавляют 300 *мл* воды. Фильтруют, промывают водой, $CCl_4$, сушат в вакууме при 20°, кристаллизуют из бензола и получают *м*-толилкарбамат (II), т. пл. 135—137°. б) Р-р 13,6 *г* 2,3,5-триметил-I в 25 *мл* 20%-ного р-ра NaOH прибавляют к 100 *мл* 12,5%-ного р-ра фосгена в толуоле при 0°. Слой толуола отделяют и прибавляют при 5° и размешивании к 40 *мл* 30%-ного водн. $NH_3$, слой толуола промывают водой, выдерживают в ва-

кууме, остаток кристаллизуют из смеси $CCl_4$ и петр. эфира (т. кип. 60—80°) и получают 2,3,5-триметилфенилкарбамат, т. пл. 137—139°. Аналогично примерам (а) и (б) получены (указаны исходный **I** и т. пл. полученного карбамата в °С): α-нафтол, 158; β-нафтол, 156—157; 2-метокси-**I**, 130—131, 3,4-диметил-**I**, 134—135; 2,4-диметил-**I**, 156; 2,5-диметил-**I**, 113—114; *о*-крезол, 160; *п*-крезол, 154; 2,4,5-триметил-**I**, 151—152°; 2,3-диметил-**I**, 145; 3,5-диметил-**I**, 140—141; 2,3,4-триметил-**I**, 164; 3,4,5-триметил-**I**, 166—170; 2,3,4,5-тетраметил-**I**, 177—179; *м*-этил-**I**, 103—104; *м*-*н*-пропил-**I**, 104—105; *м*-метокси-**I**, 136—138; *п*-метокси-**I**, 127—129; *о*-аллил-**I**, 117—118; 2-*н*-пропил-**I**, 104—106; 2-*н*-пропил-3,5-диметил-**I**, 127—129; 3-метил-4-этил-**I**, 93—95; 3-метил-4-*н*-пропил-**I**, 117—118; 2-этил-5-метил-**I**, 93—95; 2-этил-3,5-диметил-**I**, 110—112; 2-этил-4,5-диметил-**I**, 143—144; 3-этил-5-метил-**I**, 100—101; 4-этил-2,5-диметил-**I**, 138—140; *п*-изопропил-**I**, 93—94; 2-*н*-пропил-5-метил-**I**, 106—107. в) Смесь 66,6 ч. **II**, 11,3 ч. крахмала, 13,3 ч. лактозы и 3,4 ч. камеди акации гранулируют обычным способом, сушат при ⩽ 40°, гранулы смешивают с 2,2 ч. стеарата Mg, 2,7 ч. крахмала и 0,5 ч. талька и прессуют в таблетки требуемого веса. По желанию таблетки можно покрыть сахаром. Ю. Вендельштейн

6Л435. **Твердые антисептические составы.** Compositions solides contenant an moins un agent antiseptique. [E. L. M. Piette]. Бельг. пат. 558576, 25.03.60.—Патентуются фармацевтич. составы в форме карандашей, палочек и т. п., содержащие $J_2$, KJ, меркурохром и др. в нелетучем р-рителе (изопропиленгликоль). В качестве основы (т. пл. 37°) применяют полиэтиленгликоли или полиглицериды высших жирных спиртов.

Л.Стекольников

6Л436. **Получение антисептических составов, содержащих трийодид β-амилозы.** Minto Wallace L. Method of producing antisepsis by beta amylose triiodide. [IBC Research Lab., Inc.]. Пат. США 2927058, 1.03.60.—Применение трийодида β-амилозы, обладающего широким спектром антибактериального действия и значительной устойчивостью при хранении в качестве антисептика, позволяет получить устойчивые лекарственные формы для наружного, перорального или парентерального применения. Л. Стекольников

6Л437. **Составы для лечения кокцидоза, содержащие имидазол.** Rogers Edward F. Imidazole composition for treating coccidiosis. Пат. США 2872371, 3.02.59.—Патентуется способ получения 4,5-имидазолдикарбоксамида (I) и его производных. 20 *г* диметилового эфира имидазолдикарбоновой-4,5 к-ты (II) растворяют в 400 *мл* конц. $NH_4OH$, оставляют на 20 час. при ~20°, осадок отделяют, высушивают на воздухе и получают 16 *г* I, т. пл. > 360°. 2 *г* **I** кипятят 15 час. в смеси 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* $CH_3COOH$, выпаривают в вакууме досуха при 100°, остаток перемешивают с водой, оставляют на 1 час при ~20°, фильтруют, осадок перекристаллизовывают из $CH_3OH$ и получают 4,5-*бис*-(N-ацетилкарбамил)-имидазол (**III**), т. пл. 259—260°. К 24 *г* **III** в 25 *мл* воды прибавляют при энергичном перемешивании 10 *мл* 1 н. NaOH, оставляют на 60 час. при ~20°, осадок перекристаллизовывают из $CH_3OH$ и получают 2 *г* 4-ацетилкарбамил-5-имидазолкарбоксамида, т. пл. 285°. Получены также (приведено в-во и т. пл. в °С): 1-этил-**I**, 215—216; 1-метил-**I**, 170—177; 1-этил-4,5-*бис*-(N-ацетилкарбамил)-имидазол, 145—146; 4,5-*бис*-(N-пропионилкарбамин)—имидазол, 239—240. Приведены таблицы результатов определения активности синтезированных соединений.

Л. Стекольников

---

**См. также:** Лекарственные в-ва органич. 6Ж119, 6Ж132, 6Ж134, 6Ж164, 6Ж168, 6Ж197, 6Ж215, 6Ж230, 6Ж231, 6Ж240, 6Ж243, 6Ж366, 6Ж389, 6Ж390, 6Л72, 6Л79, 6Л91, 6Л127, 6Л128, 6Л187. Алкалоиды 6Ж350, 6Ж356, 6С647, 6С650. Природные в-ва растительного происхождения 6С630, 6С633, 6С638, 6С642, 6С643, 6С645, 6С646, 6С655—6С657. Глюкозиды 6Ж343—6Ж345, 6С584. Витамины 6Ж359, 6Л147, 6С266, 6С276, 6С294, 6С416, 6С417, 6С420. Гормоны 6Ж334—6Ж339, 6Ж341, 6С295, 6С299, 6С300. Антибиотики 6Ж361, 6Ж363, 6Ж364, 6С443—6С445, 6С447—6С449, 6С465, 6С468. Анализ 6С56, 6С57, 6С59, 6С555, 6С649. Дезинфекционные средства 6С433. Аппаратура 6С563. Сточные воды 6Н316

## ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

6Л438. **Новые ядохимикаты.** Бондаренко А. Ной кимикате токсиче. «Агрикултура ши витэритул Молдовей», 1960, № 8, 73—74 (молд.); «Земледелие и животноводство Молдавии», 1960, № 8, 73—74 (русск.).—Рассмотрены полихлорпинен, аминная соль 2,4-Д и зооцид ратиндан (препарат дифенацина).

А. Рышка

6Л439. **Непрерывный процесс получения ДДТ и его автоматизация.** Сергеев Е. В., Ромм Р. Ф. «Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева», 1960, **5**, № 3, 318—324

6Л440. **Алкилсульфоанилиды и их хлорпроизводные как синергисты дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ).** Журавлева Г. К. «Мед. пром-сть СССР», 1960, № 7, 22—25.—Алкилсульфанилиды и их производные синтезированы взаимодействием соответствующего алкилсульфохлорида с анилином или хлоранилином в эфире. Получены $RSO_2NHC_6H_4X$-*п* (указаны R, X и т. пл. в °С): $CH_3$, H, 97; $CH_3$, Cl, 148; $ClCH_2$, H, 69; $ClCH_2$, Cl, 101; $C_2H_5$, H, 55; $C_2H_5$, Cl, 121; $C_4H_9$, H, 33; $C_4H_9$, Cl, 62; $C_5H_{11}$, Cl, 61, а также соединения ф-лы $RSO_2NHC_6H_3Cl_2$-2,4 (указаны R и т. пл. в °С): $C_2H_5$, 67; $C_4H_9$, 69. Обнаружена следующая зависимость синергизма от состава и строения: введение Cl в пара-положение. бензольного кольца или в R резко повышает синергистич. активность анилида при применении с ДДТ; введение же второго атома Cl в орто-положение снижает эффект действия. А. Рышка

6Л441. **Фосфорорганические инсектициды. Производные β-дикарбонильных соединений.** Кабачник М. И., Росийская П. А., Шабанова М. П., Пайкин Д. М., Ефимова Л. Ф., Гампер Н. М. «Ж. общ. химии», 1960, **30**, № 7, 2218—2223.—Получены соединения общей ф-лы $(R)(R')P(Y)OC(CH_3)=CHCOX$ (**I**), где R и R′ = алкокси- или диалкиламидные группы, X = алкил или алкокси, Y = O или S. Эфиры диалкилфосфорных к-т и енольных форм ацетилацетона или ацетоуксусного эфира образуются при действии диалкилхлорфосфатов на соответствующее β-дикарбонильное соединение (ДКС) в присутствии третичного амина. Производные диалкиламидофосфорных к-т получены по ранее описанному способу (см. РЖХим, 1956, № 8, 22334) при р-ции амидов фосфористых к-т с хлорзамещ. ДКС. Производные тиофосфорной к-ты синтезированы взаимодействием S с соединениями ф-лы $(R)(R')POC(CH_3)=CHCOX$ (**II**), образующимися при р-ции соединений $(R)(R')PCl$ с ДКС (R, R′ и X теже, что выше). К смеси 11,6 *г* ацетоуксуснометилового эфира (III) и 10,5 *г* $(C_2H_5)_3N$ прибавляют 17,2 *г* диэтилхлорфосфата и 100 *мл* эфира, оставляют на ~12 час., от фильтрата отгоняют р-ритель и остаток перегоняют в вакууме, выход **I** ($R = R' = C_2H_5$, Y = O, $X = OCH_3$) (**Ia**) 72,7%, т. кип. 115—116°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4473, $d_4^{20}$ 1,1615. Аналогично получают **I** ($R = R' = C_2H_5$, Y = O, $X = CH_3$), выход 35%, т. кип. 113—115°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4458, $d_4^{20}$ 1,1285. К р-ру 8,7 *г* α-хлор-**III** в бензоле добавляют бензольный р-р 9,6 *г* диметиламинодиэтилфосфита (см. РЖХим, 1955, № 18, 40196) при 16—18°, нагревают 2 часа при 70—80°, отгоняют

р-ритель и перегоняют остаток, выход I [R = $C_2H_5O$, R' = $(CH_3)_2N$, Y = O, X = $OCH_3$] 22%, т. кип. 109—111/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4603, $d_4^{20}$ 1,1415. Аналогично получают I [R = $C_2H_5O$, R' = $(CH_3)_2N$, Y = O, X = $CH_3$], выход 21,7%, т. кип. 105—107°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4686, $d_4^{20}$ 1,1271. К эфирному р-ру 16,1 *г* III и 15 *г* $(C_2H_5)_3N$ прибавляют при 20° эфирный р-р 21,4 *г* диэтилхлорфосфита, фильтрат сушат $Na_2SO_4$, отгоняют р-ритель и перегоняют остаток, выход II (R = R' = $C_2H_5$, X = $OCH_3$) (IIa) 58,2% т. кип. 93—96°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4580, $d_4^{20}$ 1,0778. Аналогично получают другие II (перечисляются R, R', X, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и $d_4^{20}$): $C_2H_5$, $C_2H_5$, $CH_3$, 37,3, 85—87/2, 1,4620, 1.0450; $C_2H_5O$, $(CH_3)_2N$, $OCH_3$, 51,9, 76—80/0,5, 1,4705, 1,0620; $C_2H_5O$, $(CH_3)_2N$, $CH_3$, 55,8, 91—93/2, 1,4791, 1,0318; $(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2N$, $OCH_3$, 32, 85—88/0,5, 1,4853, 1,0456. 17,6 *г* IIa и 2,5 *г* S в 15 *мл* $CS_2$ нагревают 7 час. при 50—55°, р-ритель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме, выход I (R = R' = $C_2H_5O$, Y = S, X = $OCH_3$) (Iб) 75%, т. кип. 106—109°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4830, $d_4^{20}$ 1,1614. Аналогично получают другие I (перечисляются R, R', Y, X, выход в %, т. кип. в °С, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): $C_2H_5O$, $C_2H_5O$, S, $CH_3$, 28,3, 92,5—93/1, 1,4807, 1,1216; $C_2H_5O$, $(CH_3)_2N$, S, $CH_3O$, 66,2, 104—106/0,5, 1,4970, 1,1456; $C_2H_5O$, $(CH_3)_2N$, S, $CH_3$, 41,6, 103—105/1, 1,4960, 1,1121; $(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2N$, S, $OCH_3$, 42, 112—114/0,5, 1,5075, 1,1381. В р-р 10,8 *г* Ia в 18 *мл* $CCl_4$ пропускают ток $Cl_2$ до теоретич. привеса, оставляют на 2 часа при ~20°, р-ритель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме, выход диэтил-(карбометоксидихлорпропил-2)-фосфата 70,1%, т. кип. 143—146°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4591, $d_4^{20}$ 1,3060. При испытании инсектицидных свойств наиболее эффективными оказались Ia и б. По контактной токсичности Ia превосходит тиофос. И. М.

**6Л442. Из области органических инсектофунгицидов. LVI. О взаимодействии бис-(диалкокситиофосфон)-дисульфидов с триарил- и диарилфосфитами.** Мельников Н. П., Швецова-Шиловская К. Д., Каган М. Я. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2319—2322.—Изучено взаимодействие триарил- и диарилфосфитов с *бис*-(диалкокситиофосфон)-дисульфидами. В первом случае главным образом образуются тетраалкилтритиопирофосфаты (ТАТ) и триарилтиофосфаты (ТТФ), во втором, кроме того, образуются соли диалкилдитиофосфорных к-т и метафосфат. К 8,5 *г бис*-(диизопропокситиофосфон)-дисульфида в 30 *мл* бензола добавляют 6,2 *г* трифенилфосфита, кипятят 3 часа при ~100°, р-ритель отгоняют в вакууме, при разгонке остатка в вакууме получают тетраизопропилтритиопирофосфат, выход 86%, т. кип. 107—108°/0,08 *мм*, $n^{20}D$ 1,5120, $d_4^{20}$ 1,1081, и трифенилтиофосфат (I), выход 84%, т. кип. 160—162°/ 0,08 *мм*, т. пл. 48—49° (из сп.). Аналогично получают ТАТ общей ф-лы $[(RO)_2P(S)]_2S$ и ТТФ ф-лы $(R'O)_3PS$ (перечисляются R, выход ТАТ в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, R', выход ТТФ в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): $CH_3$ (II), 78, 108,5—111/0,07, 34, $C_6H_5$, 74, 155—160/0,15, 49; $C_2H_5$ (III), 69, —, 41, $C_6H_5$, 63, —, 49; $C_2H_5$, 48, 105—112/0,05, 40, 4-$ClC_6H_4$, 49, 190—200/0,15, 108, 5; *изо*-$C_3H_7$, 40, 126—129/0,25, —, 4-$ClC_6H_4$, 74, 190—200/0,15, 108. К 7 *г* дифенилфосфита в 30 *мл* бензола прибавляют 0,66 *г* Na, кипятят 1—1,5 часа, добавляют 7,8 *г бис*-(диметокситиофосфон)- дисульфида в 20 *мл* бензола при 40—50°, кипятят 3 часа, осадок отделяют, от фильтрата отгоняют р-ритель и перегоняют, выход II 92%, т. кип. 114—115°/0,1 *мм*, т. пл. 33—34°, $d_4^{20}$ 1,3321, выход I ~100%, т. кип. 148—152°/0,05 *мм*, т. пл. 48—49°. Осадок промывают бензолом, растворяют в воде и обрабатывают р-ром $Pb(OOCCH_3)$, получают Pb-соль диметилдитиофосфорной к-ты, т. пл. 123—124° (из сп.). Аналогично проводят р-цию с *бис*-(диэтокситиофосфон)-дисульфидом, получают III, выход 90%, т. пл. 39,5°, I, выход 73%, и Pb-соль диэтилдитиофосфорной к-ты, выход 92%, т. пл. 74°. Сообщение LV см. РЖХим, 1961, 5Л461. И. Мильштейн

**6Л443. Изыскания новых инсектицидов. Часть III.** Tiwari S. S., Singh A. Search for new insecticides. Part III «J. Indian Chem. Soc.», 1959, 36, № 11, 801—8 (англ.).—С целью выяснения инсектицидных свойств из хлоруксусной к-ты и алкилфенолов с замещ. или разветвленной боковой цепью по методу Спасова (Ann. Univ. Sofia, 1938, 2, 35, 289) синтезирован ряд эфиров $ClCH_2COOR$ (I), которые перегруппировкой Фриса превращали в соответствующие *о*-оксикетоны. Получены I (даны R, выход в % и т. кип. °С/*мм* для I, выход в % и т. кип. в °С/*мм* для оксикетона и т. пл. в °С его *n*-нитрофенилгидразона): 2-бром-4-бутил, 5, 146/3, 70, 100/3, —; *n-трет*-амил, 75, 37/1, 75, 180/3, 287; 2-*трет*-бутил-5-метил, 55, 175/2, 40, 120/5, > 300; *n-трет*-бутил, 73, 170/2, 50, 195/2, 270; *n*-изоамил, 89, 160/1, 70, 168/2, 265; 2-бром-4-метил, 53, 140/5, 55, 167/5, 250 (разл.). Данные о токсичности не приведены. Часть II см. РЖХим, 1959, № 19, 68894. Г. Швиндлерман

**6Л444. Действие ДДТ при авиаопрыскивании на водных насекомых в штате Коннектикут.** Hitchcock S. W. Effects of an aerial DDT spray on aquatic insects in Connecticut. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 608—611 (англ.)

**6Л445. Авиаопрыскивание леса против еловой хвоевертки.** Webb F. E. Aerial forest spraying against spruce budworm — a problem of mutual interest in Canada and the United States. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 631—633 (англ.).—Рассмотрены организационные и методич. вопросы, связанные с применением ДДТ в Канаде и США для защиты леса от хвоевертки *Choristoneura fumiferana* (Clem.) и других насекомых. Е. Гранин

**6Л446. Действие почвенных инсектицидов и абсорбентов на сахара в растении и результирующее действие на питание клещей.** Rodriguez J. G., Maynard Donald E., Smith Walter T., Jr. Effects of soil insecticides and absorbents on plant sugars and resulting effect on mite nutrition. «Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 491—495 (англ.).—В листьях бобов выращенных на почве, обработанной ДДТ (при дозе 900—1800 *кг/га*), содержание N общего и редуцирующих сахаров увеличилось, содержание P и K уменьшилось; численность клещей *Tetranychus telarius* (L.) на опытных растениях была большей, чем на контрольных. При добавлении в почву абсорбентов (Hydrodarco B, Aqua Nuchar A и Nuchar C-115-A) хим. состав растений (содержание NPK) и численность клещей не изменялись. На сою действие ДДТ сказывалось в меньшей степени, чем на бобы. Е. Гранин

**6Л447. Влияние почвенных инсектицидов на яблоню и результирующее действие на питание клещей.** Rodriguez J. G., Chen H. H., Smith Walter T., Jr. Effects of soil insecticides on apple trees and resulting effect on mite nutrition. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 487—490 (англ.).—В лабораторно-деляночных опытах изучено влияние ДДТ, дильдрина (I) и ГХЦГ при внесении в почву в больших дозах (112—4500; 56—560 и 22,4—224 *кг/га* соответственно) на поглощение элементов питания (NPK) и на развитие корневой системы и побегов яблони. Вес корней заметно понижался (в сравнении с контролем) в варианте с I и незначительно в варианте с ДДТ. I и ГХЦГ в слабой степени подавляли рост побегов. В зависимости от сроков внесения NPK в почву, обработанную ДДТ, содержание N и P в листьях яблони увеличивалось или понижалось. Отмечено, что изменение хим. состава листьев влияет на численность клещей *Panonychus ulmi* (Koch.) и *Tetranychus telarius* (L.), поселяющихся на них. Е. Гранин

**6Л448. Действие хлорорганических инсектицидов при опрыскивании всходов свеклы на миграцию свекловичных долгоносиков.** Гранін Є. Ф. Ефективність хлорорганічних інсектицидів при обприскуванні схо-

дів буряків у зв'язку з різним характером міграцій бурякового довгоносика. В сб. «Боротьба з буряковим довгоносиком». Київ, Укр. акад. сільськогоспод. наук, 1959, 48—52 (укр.).—По своей токсичности для долгоносиков исследуемые препараты располагаются в следующий ряд: эндрин > изодрин > дильдрин > альдрин > гептахлор > хлориндан > ДДТ. С повышением т-ры $CK_{50}$ инсектицидов повышается в несколько раз. А. Рышка

6Л449. **Фасолевый листовой скелетёр *Autoplusia egena* и борьба с ним на кустовой ломкой фасоли в Эверглейдс.** Genung William C. The bean leaf skeletonizer, *Autoplusia egena,* and its control on bush snap beans in the Everglades. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53,** № 4, 566—569 (англ.).—Опрыскивание фасоли токсафеном (1,12; 2,24) (указаны нормы расхода в *кг/га*), дильдрином (0,56), тиоданом (0,28, 0,56), фосдрином (0,28, 0,56), кепоном (1,12), пертаном (0,56) и препаратом SD-4402 (1,3,4,5,6,7,8,8-октахлор-3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-эндометиленфталан) (0,56) против личинок скелетера *Autoplusia egena* более эффективно, чем опрыскивание тритионом (0,28), паратионом (0,56), малатионом (0,56), севином (0,28), дельнавом (0,56), фосфамидоном (0,56) или диазиноном (0,28). Препарат SD-4402 полностью освобождал растения от вредителя. Е. Гранин

6Л450. **Эффективность смесей хлорорганических инсектицидов против устойчивых и чувствительных хлопковых долгоносиков.** Brazzel J. R., Lindquist D. A. The effectiveness of chlorinated hydrocarbon insecticide mixtures for control of resistant and susceptible boll weevils, «J. Econ. Entomol.», 1960, **53,** № 4, 551—554 (англ.).—Определена токсичность токсафена (I), ДДТ и их смесей (в пропорциях 1 : 2, 1 : 4, 1 : 10, 2 : 1, 4 : 1, 10 : 1) для устойчивых и чувствительных линий (из лабор. разводок) хлопкового мексиканского долгоносика *Anthonomus grandis* Boh. Устойчивая линия получена путем отбора с применением эндрина (50—75-кратная устойчивость к эндрину). В результате опыта установлен синергистич. эффект от смеси I + + ДДТ на устойчивой линии; наиболее эффективна пропорция 4 : 1. Несколько меньший синергизм получен при использовании смеси стробан + ДДТ. На чувствительных долгоносиках синергистич. действие смесей не проявилось. Не получено доказательств наличия синергистич. свойств у смесей I с метоксихлором и I с ДДЭ. Е. Гранин

6Л451. **Применение бактерицидных аэрозолей, полученных возгонкой из термической смеси. (Предварит. сообщение).** Вашков В. И., Меньшикова А. К., Милявская П. Ф. «Ж. микробиол., эпидемиол. и иммунобиол.», 1960, № 7, 5—9 (рез. англ.).—Аэрозольные шашки из термич. смеси, в состав которых включены инсектициды (ДДТ, гексахлорофен, пентахлорфенол, метоксихлор, ХБ), оказывают значительное бактерицидное действие на золотистых стафилококков, взвешенных в воздухе (при дозе 40—47,8 *мг/м*$^3$) и находящихся на поверхностях (доза 4,3—4,7 *г/м*$^3$). А. Рышка

6Л452. **О действии гексахлорбутадиена на филлоксеру винограда.** Коган Л. М., Принц Я. И. «Докл. АН СССР», 1960, **133,** № 1, 246—248.—Гексахлорбутадиен (I), внесенный в почву в дозе 25, 50 и 75 *г/м*$^2$, вызывает полную гибель филлоксеры в течение 2 лет. I не фитотоксичен и не придает постороннего привкуса ягодам, суслам и вину. А. Рышка

6Л453. **Проблемы борьбы с насекомыми, повреждающими мяту.** Gould George E. Problems in the control of mint insects. «J. Econ. Entomol.», 1960, **53,** № 4, 526—531 (англ.).—Перечную мяту и мяту зеленую повреждают > 50 видов насекомых, но наиболее серьезный вред (потери урожая достигают 25—75%) приносит пяденица *Raphoplusia ou* (Gn.). Опытами 1949—1959 гг. установлено, что против гусениц пяденицы эффективно двукратное опрыскивание (с интервалом в 10 дней) дильдрином, гептахлором, ДДТ, стробаном или токсафеном. Наилучшие результаты показал ДДТ, который эффективен также против цикадок, растительных клопов и различных видов гусениц. Перечисленные выше инсектициды, а также хлордан, малатион, паратион, ЭПН-300 и хлортион не придают постороннего привкуса и запаха мятному маслу, полученному из обработанных ими растений. Е. Гранин

6Л454. **Влияние температуры на скорость перехода инсектицида из гранул в водную фазу и на скорость разложения некоторых инсектицидов в воде.** Mulla Mir S., Axelrod Harold. Effect of temperature on rate of release of toxicants from granules and on breakdown of certain insecticides in water. «Mosquito News», 1960, **20,** № 2, 178—183 (англ.).—Скорость разложения инсектицида в воде определяли по изменению токсичности водн. р-ров для личинок комаров при начальном содержании паратиона, препаратов байер 29493 и АС-5727 (I) 5 *мг/л* и малатиона (II) 20 *мг/л*. Токсичность р-ров первых двух инсектицидов почти не изменилась после 3-суточного стояния при 38°. Токсичность р-ра II при 21° снизилась через 72 часа на 10%, при 32° через 24 часа на 90% и через 48 час. на 100%. Примерно так же быстро терялась токсичность р-ра I. Для определения скорости перехода инсектицида в водн. р-р использовали 2%-ные аттапульгитовые гранулированные препараты первых трех соединений и 5%-ный гранулированный препарат II. Гранулы помещали на дно сосуда с водой и периодически определяли токсичность р-ра. При полном растворении токсиканта содержание его в р-ре было бы равным 20 *мг* II и 5 *мг* остальных трех инсектицидов в 1 *л*. Паратион найден в р-ре в кол-ве ⩽ 10% (от максимально возможного) через 72 часа при 10° и более 60% через 48 час. при 25°. Препарат байер 29493 растворялся примерно с такой же скоростью, как и паратион. Максим. содержание II в р-рах, стоявших 24 часа при 27 и 38° составляло >60% от максим. возможного, а затем оно быстро снижалось в результате разложения. Скорость выделения I в воду примерно такая же, как у II. П. Попов

6Л455. **Прошлое, настоящее и будущее устойчивости комаров к инсектицидам.** Brown A. W. A. Past, present and future in insecticide-resistance of mosquitoes. «Mosquito News», 1960, **20,** № 2, 110—115 (англ.).—Обзор. В настоящее время известно ⩾ 21 вида анофелесов, у которых развилась устойчивость к хлорорганич. инсектицидам, и ⩾ 14 видов кулексов устойчивых к ДДТ, ГХЦГ, циклодиеновым и фосфорорганич. (5 видов) инсектицидам. Стали известны многие случаи поливалентной устойчивости эдесов. Разработаны быстрые стандартные методы определения сравнительной устойчивости и организовано снабжение исследователей эталонными образцами инсектицидов. Ни в одном случае не отмечено развитие устойчивости комаров при действии сублетальных доз. Расширились работы по генетич. аспекту устойчивости. Как правило, селекция посредством ДДТ вызывала устойчивость комаров также к ДДД и метоксихлору, а селекция дильдрином влекла за собой устойчивость не только к этому инсектициду, но также к другим циклодиеновым соединениям и к ГХЦГ. Селекция на устойчивость к ДДТ вызывала лишь предрасположенность к повышению устойчивости к дильдрину. Устойчивые к ДДТ и дильдрину комары обычно оставались чувствительными к паратиону и малатиону, однако, селекцией малатионом выведена раса *A. aegypti*, устойчивая к малатиону, севину и высокоустойчивая к ДДТ. С целью выигрыша времени, необходимого для изучения механизма устойчивости и разработки доступных эффективных мер, которые позволили бы лег-

ко бороться с устойчивостью, требуется: 1) по возможности оставлять часть площадей без обработки с тем, чтобы комары, мигрирующие с этих площадей, разбавляли устойчивые генотипы, 2) заменять инсектицид, к которому отмечено привыкание, другим, лишь в случае крайней необходимости, 3) применять где возможно старые инсектициды, к которым не образовалось устойчивых популяций, 4) практиковать борьбу путем изменения экологич. условий и 5) использовать биологич. методы борьбы. П. Попов

6Л456. **Эффективность инсектицидов в борьбе с кукурузным мотыльком и зеленой персиковой тлей на перце.** Hofmaster R. N., Bray D. F., Ditman L. P. Effectiveness of insecticides against the European corn borer and green peach aphid on peppers. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 624—626 (англ.).—Опрыскивание перца севином (I), ДДТ, фосфамидоном (II) и гутионом (III) в дозе 1,12 *кг/га* эффективно (снижение зараженности на 93—100%) против гусениц кукурузного мотылька *Pyrausta nubilalis* (Hbn.); эндрин (IV) (0,56 *кг/га*) снижал зараженность на 87%, а тиодан (V), диметоат (VI), кепон и токсафен снижали зараженность только на 21—72%. II—VI эффективны против зеленой персиковой тли *Myzus persicae* (Sulz.); I и ДДТ не снижали зараженность растений тлей. Е. Гранин

6Л457. **Применение легкого минерального масла и некоторых фосфорных эфиров для борьбы с клещами и их кладками в зимний период.** Terrosi U. Ulteriori indagini sull'olio minerale leggero ed alcuni esteri fosforici impiegati in funzione anticoccidica e ovicida invernale. «Notiz. malatt. piante», 1960, № 52, 65—74 (итал.).—20—42%-ная гибель клещей *Diaspis pentagona* Targ. повреждающих персиковые деревья, получена при опрыскивании эмульсиями, содержащими минер. масло (1,3—45%), а также паратион (0,05—20%), диазинон (0,06%), нексион (0,075) и малатион (0,15). В борьбе с *Metatetranychus ulmi* Koch. и *Aphis pomi* De Geer. достигнута в большинстве случаев 95—98%-ная гибель вредителей. А. Верещагин

6Л458. **Определение сравнительной токсичности некоторых инсектицидов для взрослых *Dysdercus koenigii* Fabricius, вредящих хлопчатнику.** Pradhan S., Jotwani M. G., Sarup Prakash. Biossay of the comparative toxicity of some insecticides to the adults of *Dysdercus koenigii* Fabricius (Pyrrhocoridae: Hemiptera), a pest of cotton. «Indian Cotton Grow. Rev.», 1960, 14, № 1, 14—15 (англ.).—Способом прямого опрыскивания в чашках Петри определены средние смертельные конц-ии ($LC_{50}$) 16 инсектицидов для красного хлопкового клопа *D. koenigii*. Установлены следующие значения $LC_{50}$ (в %): паратион 0,004762, дильдрин 0,006145, γ-ГХЦГ 0,006398, эндрин 0,008343, тимет 0,009513, диазинон 0,01575, малатион 0,01818, пиретрины 0,02448, изодрин 0,02863, тиодан 0,03082, *n,n'*-ДДТ 0,05895, гептахлор 0,09033, хлордан 0,1272, токсафен 0,1453. Е. Гранин

6Л459. **Системные инсектициды как добавка к корму для уничтожения личинок кожных оводов.** Drummond R. O., Moore Bobby. Systemic insecticides as feed additives for cattle grub control. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 682—683 (англ.).—В опытах, проведенных в Техасе, крупному рогатому скоту давали роннел с кормом на протяжении 70 и 40 дней ежедневно. Эффективность борьбы с личинками оводов была очень высокой при дозе 3 *мг/кг* и низкой при 1 *мг/кг*. Другой группе двухлетних животных скармливали диметоат (15 *мг/кг* 1 день и по 7,5 *мг/кг* на протяжении двух дней) или ко-рал (20 *мг/кг* 1 день и по 10, 4 и 4 *мг/кг* на протяжении соответственно 2, 5 и 10 дней). Эффективность диметоата равнялась 81—91%, ко-рала от 0 до 50%. Двухлетним животным третьей группы, проведшим пастбищный период в Вайоминге и перевезенных в Техас в октябре, давали с кормом диметоат (5 дней по 5 *мг/кг*), ко-рал (5 дней по 10 *мг/кг*), дауко 105 (10 дней по 15 *мг/кг*), дауко 109 (5 дней по 20 *мг/кг*) или диптерекс (10 дней по 10 *мг/кг*). Эффективность ко-рала равнялась 91%, а остальных инсектицидов 99—100%. Отмечено неохотное поедание корма, содержащего диптерекс или диметоат. Ни в одном из опытов не было животных с внешними признаками отравления инсектицидом, но наблюдались случаи временного понижения холинэстеразной активности. П. Попов

6Л460. **Метаболизм меченого изотопом $P^{32}$ дельнава в коровах.** Chamberlain W. F., Gatterdam P. E., Hopkins D. E. Metabolism of $P^{32}$-Delnav in cattle. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 672—675 (англ.).—Животных опрыскивали эмульсией технич. дельнава (I), который содержал 42% *транс*-изомера и 16% *цис*-изомера и имел активность 366 *имп/мин/*μг при дозе препарата 16,2 *мг/кг*. В другом опыте животным вводили перорально технич. I, содержащий 63% *цис*-изомера и 25% *транс*-изомера и имевший активность 284 *имп/мин/*μг при дозе 4,65 *мг/кг*. I и его метаболиты анализировали в крови, моче, фекалиях и на волосяном покрове методом хроматографии на бумаге и колориметрич. путем. Через 7 дней после опрыскивания кол-во I на волосах снизилось с 19500 *мг/кг* на 21%; I не претерпел на волосах хим. превращений. Он очень быстро проник в кровь и наивысший уровень радиоактивности крови найден через 3 часа после опрыскивания (0,477 *μг/экв/мл*) и через 12 час. после пероральной обработки (0,411 *μг/экв/мл*). В дальнейшем радиоактивность крови быстро, особенно у перорально обработанных животных, снижалась и через 7 дней была ⩽ 0,030 *μг/экв/мл*. Трех- и четырехчасовые пробы крови опрыснутых животных содержали только 2,6% растворимых в органич. р-рителе радиоактивных в-в, остальные 97,4% представляли собой водорастворимые радиоактивные в-ва. С мочой выделилось за 7 дней 20% (в опыте с опрыскиванием) и 70% (в опытах с дачей внутрь) радиоактивных в-в от первоначальной дозы; максим. радиоактивность мочи была соответственно через 6 и 9 час. (227 и 220 *μг/экв/мл*). Моча перорально обработанных животных содержала через 96 час. 48—59% диэтил-, 39—41% диэтилтио- и 0—12% диэтилдитиофосфорных к-т, а у опрыснутых соответственно 44—56%, 34—38% и 6—10%; содержание в-в, растворимых в органич. р-рителе было ничтожным. С экскрементами выделилось у перорально обработанных животных больше радиоактивных в-в (через 7 дней 13% от введенной дозы), чем у опрыснутых животных; максим. уровень радиоактивности (16,5 и 4,4 *μг/экв/г* соответственно у перорально и накожно обработанных животных) был через 18 час.; содержание радиоактивных растворимых в органич. р-рителе в-в не превышало нескольких процентов. П. Попов

6Л461. **Системные инсектициды для борьбы с личинками кожных оводов.** Knapp Fred W., Terhaar C. J., Roan C. C. Systemic insecticides for cattle grub control. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 541—546 (англ.).—По опытам в штате Канзас разовое пероральное введение роннела в болюсах местному крупному рогатому скоту (110 *мг/кг*) в июне, августе или ноябре снизило зараженность личинками оводов на 92—99%; от августовской обработки снижение было только 63—72%. Скармливание роннела с кормом на протяжении 79 дней, начиная с половины июля, по 2 *мг/кг* в день (всего ~150 *мг/кг*) не снизило зараженность скота. Перорально введенный в конце сентября дауко 109 (25 *мг/кг*) полностью предотвратил заражение личинками, но после разового скармливания с кормом (15 *мг/кг*) или опрыскивания 0,5%-ными эмульсиями и суспензиями (2 *л* на 1 животное) сни-

зило заражение на $\leqslant$ 49%. Разовая дача (в ноябре) дауко 109 в болюсах (15 *мг/кг*) или по 2 *мг/кг* в течение 6 дней, или по 1 *мг/кг* 12 дней снизила зараженность на 43—73%. Опрыскивания в сентябре 0,5%-ным коралом (2 *л* на 1 животное) было практически не эффективным. По опытам в Канзасе на животных, полученных с юга США, разовая декабрьская пероральная обработка животных болюсами дауко 109 (16,5 *мг/кг*) или дача его с кормом (3 дня по 5 *мг/кг*) эффективно уничтожала мигрирующих и инцистированных личинок; снижение зараженности равнялось 96 и 83%. Диметоат, вводившийся в виде болюсов (10 *мг/кг*), не был эффективен. Плохой защитный эффект получен после опрыскивания южного скота 0,5%-ными суспензиями корала или дауко 109 (4 *л* на 1 животное). Диметоат и корал убивали личинок, инцистированных под кожей спины, но не освобождали животных от мигрирующих личинок. П. Попов

**6Л462. Устойчивость к фосфорорганическим инсектицидам.** March Ralph B. Resistance ot organophosphorus insecticides. «Misc. Publs Entomol. Soc. Amer.», 1959, 1, № 1, 13—19 (англ.).—Дан критич. обзор по устойчивости комнатных мух к фосфорорганич. соединениям (ФС). Лабор. селекция посредством какого-либо ФС приводит к получению популяции с определенным, свойственным этому инсектициду уровнем устойчивости и дальнейшее применение более высоких доз инсектицида не повышает уровень устойчивости. Устойчивость, приобретенная расой в результате применения одного ФС, оказывается поливалентной: мухи приобретают устойчивость не только к этому инсектициду, но также и к другим ФС и хлороргании. инсектицидам. Прекращение селекции ФС приводит к относительно быстрой потери устойчивости у последующих поколений и к возврату ее к первоначальному уровню, бывшему перед началом селекции. Развитие устойчивости при селекции ФС связано, по-видимому, с усилением активности ферментативных детоксицирующих систем или физ. барьеров, предотвращающих доступ опасных кол-в токсиканта до жизненно важных центров. Повышение устойчивости не сопровождается повышением уровня активности холинэстеразы в насекомом, уменьшением ее чувствительности к токсиканту и не влечет за собой усиление активности ферментативных систем, превращающих малотоксичное исходное соединение в более токсичные метаболиты. П. Попов

**6Л463. Действие мочевины на некоторые инсектициды, применяемые для борьбы с вредителями яблони.** Hoyt Stanley C. Effect of urea on the control of some apple insects with certain insecticides. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 685 (англ.).—Изучена возможность применения инсектицидов совместно с мочевиной (I), которую в штате Вашингтон применяют для внекорневой подкормки яблонь. В полевом опыте установлено, что эффективность суспензии ДДТ против яблонной плодожорки при добавлении I практически не снижается. Доказана возможность применения I совместно с кельтаном и тедионом против клеща *Panonychus ulmi* (Koch.) или с малатионом против тли *Aphis pomi* (DeG.). Е. Гранин

**6Л464. Изучение фотолиза пиретрума.** Jones G. D. Glynne. Studies on the photolysis of pyrethrum. «Ann. Appl. Biol.», 1960, 48, № 2, 352—362 (англ.).—Пленки пиретрума получали путем нанесения 0,5 *мл* спирт. р-ра, содержащего 0,25 *мг* пиретринов (ПР), в центр стеклянной пластинки 10 $\times$ 10 *см*. Разрушение ПР изучали на солнечном свету 90 *кал/см*$^2$ и под лампами накаливания 150 *вт*. Биологич. активность ПР до и после облучения определяли биологич. методом путем помещения на поверхность пластинок насекомых *Tribolium castaneum* Hbst. Биологич. активность пленок терялась уже за 40 мин. экспозиции на солнечном свету; в темноте активность сохранялась при выдерживании в течение $\geqslant$ 4 недель. Разрушение осуществляется видимой и УФ-радиацией. Удаление хлорофилла из препаратов сырого пиретрума значительно увеличивает устойчивость пленок. Аллетрин более устойчив к окислению по сравнению с ПР. Защитное действие оказывало прибавление к р-ру ПР 0,25 *мг* *n*-аминоазобензола (I). При одновременном удалении хлорофилла и прибавлении I наблюдался аддитивный эффект. I задерживает также фотолиз аллетрина. Разрушение ПР в порошке пиретрума освещением лампами накаливания значительно снижалось в присутствии 0,5% I. На разрушение ПР нагреванием пленок до 100° в течение 1 часа I не влияет. I вызывает также некоторое снижение токсичности препарата по отношению к *T. castaneum*. ПР в пиретруме разрушались светом быстрее, чем цинерины; удаление хлорофилла увеличивало устойчивость всех компонентов, а прибавление I увеличивало устойчивость только ПР II и циперина II. I оказывал более сильное защитное действие по сравнению с другим красителем — бензолазо-β-нафтолом. Некоторое увеличение устойчивости пленок пиретрума к фотоокислению достигалось также прибавлением восстановителей резорцина, пирогаллола, катехина и гидрохинона. Судан IV, *n*-метоксиазобензол и спирт. красный оказывали защитное действие, сходное с действием I. А. Верещагин

**6Л465. Оценка 2-(3,5-дихлор-2-бифенилилокси)-триэтиламина в качестве добавки к инсектицидам.** Moorefield Herbert H., Tefft Edwin R. Evaluation of 2-(3,5-dichloro-2-biphenylyloxy)-triethylamine as an insecticide adjuvant. «Contribs Boyce Thompson Inst.», 1959, 20, № 4, 293—298 (англ.).—В качестве синергиста для инсектицидов испытан 2-(3,5-дихлор-2-бифенилилокси)-триэтиламин (I), который способен, как известно, усиливать и продлевать действие ряда медикаментов совершенно различного типа, благодаря подавлению ферментов, разлагающих действующее в-во. I не усиливает инсектицидных свойств пиретринов, аллетрина, циклетрина, ДДТ, диазинона и малатиона, а также не ингибирует ДДТ-дегидрохлориназу. В то же время I является синергистом для в-в группы карбаматов: 3-*трет*-бутилфенил-N-метилкарбамата, севина, пролана и изолана. Хотя пиперонилбутоксид и другие метилендиоксифенильные соединения являются синергистами как для пиретринов, так и для карбаматов, специфичность действия I заставляет предположить, что для этих двух классов инсектицидов синергизм зависит от различных причин. Г. Швиндлерман

**6Л466. Наследование устойчивости и толерантности к инсектицидам.** Brown A. W. A. Inheritance of insecticide resistance and tolerance. «Misc. Publs Entomol. Soc. Amer.», 1959, 1, № 1, 20—26 (англ.).

**6Л467. Опыт применения бромистого метила для обеззараживания готовой продукции и зерна в складах.** Фрейман И., Ратанова В., Белых Е., Соседов Н. «Мукомольно-элеват. пром-сть», 1960, № 7, 12—14.—Фумигация $CH_3Br$ при дозе 60—70 *г/м*$^3$ и экспозиции 3—4 суток позволяет получить устойчивые положительные результаты обеззараживания зерна от всех наиболее распространенных вредителей. А. Рышка

**6Л468. Фумигация построек против термитов *Cryptotermes brevis*.** Bess Henry A., Ota Asher K. Fumigation of buildings to control the dry-wood termite, *Cryptotermes brevis*. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 503—510 (англ.).—Фумигация построек, накрытых найлоновой или полиэтиленовой пленкой, $CH_3Br$ (40 *г/м*$^3$) полностью ликвидировала в 23 (из 24) постройках естественную зараженность термитами. Экспозиция фумигации 15—19 час. Полуторачасовая фумигация восьми построек $SO_2F_2$ (32 *г/м*$^3$) также полностью освободила постройки от термитов. Фуми-

гация дибромэтаном (32—38 *г/м*³) пяти построек при экспозиции 24 часа полностью освободила только 3 постройки. П. Попов

**6Л469. Отпугивающие и привлекающие вещества в области борьбы с насекомыми и клещами.** Goodhue Lule D., Howell D. E. Repellents and attractants in pest control operations. «Pest Control», 1960, **28**, № 8, 44, 46, 48, 50 (англ.).—Кратко и популярно описаны свойства отпугивающих и привлекающих в-в и указаны насекомые и клещи, против которых применяют эти в-ва. Из отпугивающих в-в приведены MGK Repellent 11 [2,3,4,5-*бис*-($\Delta^2$-бутенилен)-тетрагидрофурфурол], MGK Repellent 326 (ди-*н*-пропилизоцинхомеронат), R-874 (2-оксиэтил-*н*-октилсульфид), R-55 (*трет*-бутилсульфенилдиметилдитиокарбамат), R-1207 (3-хлорпропил-*н*-октилсульфоксид), R-949 (2-оксипропил-*н*-октилсульфоксид), диэтил-*м*-толуамид и № 1131 (дибутилсукцинат). П. Попов

**6Л470. Криоскопическое определение чистоты линдана.** Handley R. Cryoscopic determination of the purity of lindane. «J. Appl. Chem.», 1960, **10**, № 9, 353—357 (англ.).—Метод определения содержания γ-ГХЦГ (I) в препарате линдан, предложенный ранее (Toops, Riddick, Anal. Chem., 1951, **23**, 1106), с использованием простого прибора для определения точки замерзания (ТЗ) и ртутного стеклянного термометра, проверен в нескольких лабораториях и дал хорошие результаты. Для определения ТЗ берут 25 *г* порошкообразного линдана. Чистоту образца вычисляют по ф-ле: $\log_{10}$ (молярного % чистоты) = 0,0148. $\Delta T$/2,30259, где $\Delta T$ означает разницу между ТЗ образца и величиной 112,86. Если содержание I > 99%, чистоту образца вычисляют по ур-нию: молярный % чистоты = 100—(112,86 — $T$)/0,7, где $T$ наблюдаемая первоначальная ТЗ. Приведен рисунок прибора для определения ТЗ и его подробное описание. Л. Вольфсон

**6Л471. Определение малых количеств ДДТ в муке и других пищевых продуктах.—**The determination of small amounts of DDT in flour and other foodstuffs.—«Analyst», 1960, **85**, № 1013, 600—606 (англ.).—Остатки ДДТ экстрагируют из пищевых продуктов *н*-гексаном, петр. эфиром или смесью *н*-гексана с ацетоном. Экстракт очищают на колонке с селитом и затем на колонке с силикагелем; очищ. экстракт нитруют и определяют тетранитропроизводное ДДТ по синей окраске, образующейся при добавлении к его бензольному р-ру спирт. р-ра КОН. Метод проверен и рекомендован для применения. Описана подробная методика анализа и способ очистки р-рителей. Приведен рисунок прибора для экстракции и упаривания. Л. В.

**6Л472. Метод микроопределения эндрина.** Skerrett E. John, Baker E. A. The micro-determination of endrin. «Analyst», 1960, **85**, № 1013, 606—607 (англ.).—Колориметрический метод определения эндрина (I) основан на изомеризации I в кислой среде в соответствующий кетон и взаимодействии последнего с 2,4-динитрофенилгидразином (II). Бензольный р-р, содержащий ⩽ 200 *мг* I, упаривают досуха при 60°/15—20 *мм*, охлаждают, добавляют 1 *мл* смеси $CH_3COOH$ и $H_2SO_4$ (к 10 *мл* охлажд. лед. $CH_3COOH$ добавляют 0,1 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 1 *мл* этой смеси прибавляют к 9 *мл* лед. $CH_3COOH$) и нагревают 30 мин. на водяной бане при 60°. Смесь переносят в делительную воронку при помощи 5 *мл* $C_6H_6$ и 5 *мл* воды, добавляют 2 *мл* 10 н. NaOH и энергично взбалтывают. Водн. слой сливают, бензольный слой промывают 15 *мл* воды, фильтруют через слой (15 *мм*) безводн. $Na_2SO_4$ и испаряют $C_6H_6$ при 60°/15—20 *мм*. Остаток растворяют в 0,5 *мл* $C_2H_5OH$, добавляют 0,1 *мл* р-ра II, полученного по Бэкеру (см. РЖХим, 1961, 2Л337) и через 30 мин. добавляют 5 *мл* $C_6H_6$, переносят в делительную воронку и промывают последовательно 10 *мл* конц. HCl к-ты, 5 *мл* 10 н. NaOH, 5 *мл* конц. HCl к-ты и 15 *мл* воды. Бензольный р-р сушат фильтрованием через слой (15 *мм*) безводн. $Na_2SO_4$ в мерный цилиндр емк. 10 *мл* и промывают $Na_2SO_4$ и $C_6H_6$ до получения общего объема 7,5 *мл*, добавляют 2,5 *мл* р-ра тетраэтиламмонийгидрата (III) (1 *мл* 25%-ного III добавляют к 24 *мл* $C_2H_5OH$), тщательно перемешивают и через 1—10 мин. измеряют абсорбцию при 440 *мμ*. Метод применен для определения остатков I на черной смородине. Найдено 91% от известных кол-в I, добавленных к экстракту цветочных бутонов. Л. Вольфсон

**6Л473. Определение остатков О,О-диметил-S-(N-метилкарбамидометил)-дитиофосфата (диметоата) в обработанных сельскохозяйственных культурах.** Chilwell E. D., Beecham P. T. Residues of O,O-dimethyl S-(N-methylcarbamoylmethyl) phosphorothiolothionate (dimethoate) in sprayed crops. «J. Sci. Food and Agric.», 1960, **11**, № 7, 400—407 (англ.).—Диметоат (I) $(CH_3O)_2P(S)SCH_2CONHCH_3$ — белое кристаллич. в-во с т. пл. 49—50°, давлении паров 1 × 10⁻⁴ *мм* Hg при 25°, растворимость в воде при 25° 2,5 *г* в 100 *мл*; коэф. распределения при 25° — вода: петр. эфир 23,5; хлороформ : вода 32,5; вода : $CCl_4$ 2,2. I гидролизуется водн. щелочью ($K$ = 6,8 мин⁻¹ моль⁻¹ при 25°), полураспад при обработке 0,1 н. NaOH 1 мин.; устойчив в нейтр. и слабокислой среде. При хранении медленно разлагается с выделением кислых продуктов разложения. При определении остатков I в овощах или фруктах образец 250 *г* мацерируют с 250 *мл* воды, доводят 10%-ной $CH_3COOH$ до pH 4,0, отфильтровывают, осадок мацерируют еще 2 раза при pH 4,0, соединенные фильтраты центрифугируют, доводят их объем до 1 *л*, отбирают 200 *мл*, нейтрализуют 2 н. NaOH до pH 7,0, экстрагируют дважды равными объемами $CHCl_3$, фильтруют соединенные вытяжки, отгоняют $CHCl_3$ при 60° до объема 10 *мл*, переносят в аппарат для микроотгонки и упаривают при возможно меньшей т-ре и слабом вакууме досуха, выдерживают 30 мин. при 200°/1 *мм*, обмывают холодильник $CHCl_3$, помещают в колбу Кьельдаля емк. 50 *мл*, прибавляют 5 *мл* дистил. воды и 2 *мл* 72%-ной надхлорной к-ты, отгоняют $CHCl_3$, прибавляют 5 капель $HNO_3$, нагревают до появления белого дыма, охлаждают, прибавляют несколько капель воды, нагревают до появления белого дыма, охлаждают, прибавляют 20 *мл* воды, переносят в делительную воронку и определяют P по методу Хита (см. РЖХим, 1957, № 4, 12430). Чувствительность метода 5 *μг* или 0,1 *мг* в 1 *кг* растительных тканей. С небольшими изменениями в процедуре экстракции метод применим для анализа сухих образцов. К. Швецова-Шиловская

**6Л474. Определение фосфорорганического инсектицида М-81 в яблоках, виноградном соке и вине.** Исаева Г. Я., Троценко М. А. «Вопр. питания», 1960, **19**, № 4, 59—61 (рез. англ.).—В основу метода определения препарата в пищевых продуктах положено определение его по фосфору в виде фосфорномолибденового гетерополикомплекса после экстракции органич. р-рителями и хроматографич. разделения инсектицида от органич. соединений фосфора, присущих самому растению. Лучшим органич. р-рителем из испытанных оказался $CHCl_3$, а адсорбентом при хроматографировании диатомит. Для вина и виноградного сока в качестве р-рителя использовали эфир. А. Рышка

**6Л475. Качественное и количественное определение биологически активных компонентов пиретрума.** Smith H. J. Detection and estimation of the biologically active constituents of pyrethrum. «J. Sci. Food and Agric.», 1960, **11**, № 3, 172—176 (англ.).—Пиретриновый экстракт (150—160 *мг*) растворяют при медленном перемешивании в смеси эфира (2,5 *мл*) с $CH_3OH$ (6,5 *мл*). Прибавляют 2,4-динитрофенилгидразин (70 *мг*) и 1 *мл* р-ра HCl-к-ты в $CH_3OH$ (на 3 *мл* конц. HCl-к-ты берут 25 *мл* $CH_3OH$). Смесь оставляют на 3,5 часа при периодич. взбалтывании при ~20°. Пиретрин I, цинерин I, пиретрин II и цинерин II взаимодействуют с 2,4-ди-

нитрофенилгидразином, давая соответствующие окрашенные в оранжевый цвет 2,4-динитрофенилгидразоны, для очистки которых указанную выше реакционную смесь переносят с помощью изогексана (I) (50 *мл*) в делительную воронку с 50 *мл* воды, перемешивают, отделяют водн. слой, который повторно экстрагируют изогексаном (20 *мл*). Обработку водн. слоя повторяют (~5 раз по 20 *мл* I) до образования прозрачного циклогексанового р-ра. Соединенные изогексановые р-ры двукратно промывают водой (по 30 *мл*), фильтруют через слой ваты в колбу и р-ритель отгоняют в вакууме на бане при ~45°. Остаток растворяют в смеси этилацетата (1,5 *мл*) с легким петр. эфиром (28,5 *мл*). Р-р выливают в хроматографич. колонку с $Al_2O_3$, колбу дважды ополаскивают указанной смесью (по 5 *мл*). После ополаскивания р-р также выливают в колонку, производят промывание смесью этилацетата с легким петр. эфиром (1 : 14) до полного удаления фенилгидразонов цинерина I и пиретрина I (~4,5 часа), что видно по исчезновению двух оранжевых нижних (одной узкой и одной широкой) полос. Дальнейшее вымывание цинерина II и пиретрина II (одна узкая и одна широкая — верхние оранжевые полосы) производят (~2 часа) смесью 1 : 7 указанных выше р-рителей. Из раздельно собранных четырех фракций динитрофенилгидразонов удаляют р-ритель и остаток доводят до 100 *мл* I. 5 *мл* полученного р-ра испаряют, растворяют в спектроскопически чистом 95%-ном $C_2H_5OH$, объем доводят до 100 *мл* и определяют оптич. плотность при 377 *мμ*. Для вычисления процента пиретрина I в образце пользуются ф-лой: оптич. плотность · 20 · 100 · 1,173/вес образца (в *мг*). При вычислении цинерина I, цинерина II и пиретрина II вместо числа 1,173 берется соответственно 1,130, 1,288 и 1,330. При уровне вероятности $P = 0{,}05$ средняя ошибка определения цинерина I, пиретрина II и суммы пиретринов равна ±2%, а цинерина II ±4%. Два опытных аналитика могут сделать в день анализ 3 образцов экстракта пиретринов. П. Попов

6Л476. **Изучение токсического действия пестицидов в рыбном хозяйстве. 3. Метод определения пороговой величины и кинетический анализ кривой токсичности.** Matida Yoshihiro. Study on the toxicity of agricultural control chemicals in relation to fisheries management. № 3. A method for estimating threshold value and a kinetic analysis of the toxicity curve. «Тансуй-ку суйсан кэнкосё кэнко хококу, Bull. Freshwater Fish. Res. Lab.», 1960, 9, № 2, 1—12 (англ.).—Обзор. Соотношения теоретич. и эксперим. уровней кривой токсичности, соотношение между пороговой величиной токсичности и размерами рыбы, а также т-рой, влияние скачков т-ры на пороговую величину токсичности, определение абс. кол-ва яда в испытуемом р-ре, определение скорости распада инсектицида, определение пороговой величины по кривой токсичности. Библ. 19 назв. Часть I см. РЖХим, 1959, № 14, 50866. А. Верещагин

6Л477. **Влияние низких доз гептахлора на вкус и запах молока и остатки пестицида при скармливании его молочным коровам.** Bache C. A., Gyrisco George G., Fertig S. N., Huddleston E. W., Lisk D. J., Fox F. H., Trimberger G. W., Holland R. F. Effects of feeding low levels of heptachlor epoxide to dairy cows on residues and off-flavors in milk. «J. Agric. and Food Chem.», 1960, 8, № 5, 408—409 (англ.).—При скармливании гептахлора (I) молочным коровам в дозах 0,5 и 1,0 *мг/кг* анализы обнаруживали в молоке I соответственно в кол-ве 0,38 и 1,94 *мг/л*. I не придавал молочным продуктам постороннего привкуса или запаха и не был токсичен для животных. А. Рышка

6Л478. **Потери хлорорганических инсектицидов с поверхности почвы в полевых условиях.** Mulla Mir S. Loss of chlorinated hydrocarbon insecticides from soil surface in the field. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 650—655 (англ.).—Изучена скорость исчезновения токсич. остатков ДДТ, эндрина (I), альдрина (II) и препарата SD-4402 (III) с поверхности почвы. Инсектициды в форме эмульсий наносили на почву путем опрыскивания в дозах соответственно 22,4, 5,4, 20,3 и 2,24 *кг/га*. Величину остатков определяли биологич. методом анализа, используя мошек *Hippelates collusor* (Townsend) и личинок комаров *Culex quinquefasciatus* (Say). Установлено, что через 24 часа после опрыскивания первоначальное кол-во ДДТ уменьшается на 13 или 5% (первая цифра получена при использовании для проведения анализа личинок комаров, вторая — мошек), I на 47 или 56%, II на 8 или 65% и III на 55 или 67%. Несовпадение результатов при определении кол-ва II двумя различными способами объясняют превращением его в почве в дильдрин, который отличается по токсичности для используемых при анализе биологич. объектов от II. Е. Гранин

6Л479. **Влияние высоких доз севина на вкус и запах молока и количество остатков инсектицида при скармливании его молочному скоту.** Gyrisco George G., Lisk D. J., Fertig S. N., Huddleston E. W., Fox F. H., Holland R. F., Trimberger G. W. The effects of feeding high levels of sevin on residue, flavor, anr odor of the milk of dairy cattle. «J. Agric. and Food Chem.», 1960, 8, № 5. 409—410 (англ.).—Технический севин (I) в дозе 50, 150 и 450 *мг/кг* скармливали молочным коровам в течение 2 недель. Остатки I в сливках были ниже чувствительности применяемого аналитич. метода (0,0062—0,0087 *мг/л*). Не обнаружен также продукт гидролиза I — α-нафтол. Молоко не имело ни запаха, ни вкуса I. У животных не отмечены симптомы отравления. А. Рышка

6Л480. **Сравнительное изучение активности медьсодержащих и органических фунгицидов в борьбе с ложной мучнистой росой и влияния их на урожай винограда.** Ochs Gertrud. Vergleichende Versuche über die Wirksamkeit bewährter Kupfermittel mit modernen organischen Fungiziden gegen Pseudopeziza tracheiphila Müller-Thurgau unter Berücksichtigung der Ernteergebnisse bei Weinreben. «Schweiz. Z. Pilzkunde», 1960, 38, № 9, 129—133 (нем.)

6Л481. **Опыты с органическими фунгицидами в 1959 году.** Winkler E. Versuche mit organischen Fungiziden 1959. «Dtsch. Weinbau», 1960, 15, № 5, 172—174 (нем.).—Описано применение на винограде фунгицидов: **смеси цинеба и Cu с S, фалтана и др.** И. Мильштейн

6Л482. **Борьба против ржавчины цикория** ***Puccinia cichorii*** (DC) Bell. Marras Franco. Prove di lotta contro la «ruggine» delle indivie *Puccinia cichorii* (DC) Bell. «Notiz. malatt. piante», 1960, № 52, 137—146 (итал.; рез. англ.).—Эффективными были дитиокарбаматы: цинеб и цирам с или без S и каратана, особенно смесь цинеб + каратан. Колл. S не подавляла *P. cichorii*. А. Рышка

6Л483. **Парша (*Fusicladium eriobotryae* Cav.) на японской мушмуле в Сицилии. I. Сравнительная эффективность медьсодержащих и органических фунгицидов.** Salerno Mario. La «ticchiolatura» del nespolo del Giappone (*Fusicladium eriobotryae* Cav.) in Sicilia. I. Appunti epidemiologici e prove comparative di lotta con anticrittogamici cuprici e acuprici. «Notiz. malatt. piante», 1960, № 52, 79—90 (итал.; рез. англ.).—Хорошие результаты в борьбе с *F. eriobotryae* получены с бордосской жидкостью, хлорокисью Cu (I), цинебом (II) + I, цирамом (III) + I, III, II + III, каптаном и ТМТД. Практически различие в результатах зависело не от препарата, а от сроков, числа и доз опрыскивания. А. Рышка

6Л484. **Изучение эффективности различных фунгицидов in vitro на конидии** ***Fusicoccum amygdali.*** Caselli P. Prove in vitro sulla efficacia di vari anti-

crittogamici verso il *Fusicoccum amygdali*. «Notiz. malatt. piante», 1960, № 52, 75—78 (итал.; рез. англ.).—Неактивными были каратан, сульфат и хлорокись Cu; слабоактивны в высоких дозах S, полисульфид Ba. Высокую активность проявили цирам, фербам и ТМТД.

А. Рышка

6Л485. **Влияние степени измельчения цинеба на его фунгицидную активность.** Ciferri R., Scardavi A. Efficacia anticrittogamica di alcuni zineb a diverso grado di finezza. «Notiz. malatt. piante», 1960, № 52, 7—14 (итал.; рез. англ.).—Степень измельчения цинеба повышает фунгицидную активность препарата до известного предела.

А. Рышка

6Л486. **Полевые опыты по применению гризеофульвина для борьбы с церкоспорозом свеклы.** Ghillini C. A., Alghisi P. Prime prove in campo con griseofulvina contro la Cercospora della bietola. «Notiz. malatt. piante», 1960, № 52, 15—22 (итал.; рез. англ.).—При применении технич. гризеофульвина в конц-ии 1,3 и 5% получены такие же результаты как со смешанной хлорокисью Cu и Ca (16% Cu). Необработанные растения сильно отличались по весу корнеплодов и вегетативной части и по содержанию сахарозы. В других опытах технич. гризеофульвин (440 $\gamma$/*мл*, 600 *л/га*, 3—7 обработок) по эффективности действия также не отличался от хлорокиси Cu.

А. Рышка

6Л487. **Полимерные и высокомолекулярные соединения в защите растений.** Поляков И. М., Андреев С. В., Хотянович А. В. «Защита раст. от вредит. и болезней», 1960, № 9, 14—17.—Полимерные и высокомолекулярные соединения используются в качестве пленкообразующих в-в при протравливании семян и обработке зеленых растений (напр., 1%-ная поливинилацетатная эмульсия или 3%-ная лесохим. перегонная смола), для гранулирования гербицидов (напр., мочевино-формальдегидная смола) и при фумигации (полимерные пленки).

А. Рышка

6Л488. **Обработка фунгицидами и бактерицидами семян хлопчатника в Центральноафриканской Республике.** Lagière R., Cognée M. Les traitements fongicides et bactericides des semences du cotonnier en République centrafricaine. Nouvelle contribution. «Coton et fibres trop. Rev. semestr.», 1960, **15**, № 1, 41—67 (франц.; рез. англ.)

6Л489. **Изучение новых органических фунгицидов.** Zemánek Jiří. Studium účinnosti nových organických fungicidů. «Sb. Českosl. akad. zeměd. věd. Rostl. výroba», 1960, **6**, № 8, 1105—1118 (чешск.; рез. русск., нем.).—Вещества общей ф-лы $Cl_3CSSC(S)OR$ (I) [где R = $CH_3$ (**а**), $C_2H_5$ (**б**), $C_3H_7$, $CH(CH_3)_2$ (**в**), $C_4H_9$, $CH_2$-$CH(CH_3)_2$, $C_5H_{11}$, $CH_2CH_2CH(CH_3)_2$, $C_6H_{17}$, $CH_2CH{=}CH_2$ (**г**), *цикло*-$C_6H_{11}$, $CH_2C_6H_5$], а также $Cl_3CS_3CCl_3$ (II) испытывались в качестве фунгицидов в лабор., вегетационных и полевых условиях. Активность этих соединений сравнивали с ртутьорганич. протравителями семян (агроналом, паногеном, этилмеркурхлоридом, церезаном М) и ортоцидом 50. Против спор *Tilletia caries* лучшим фунгистатич. действием обладают **Iа**, **Iг** и **II**. В полевых опытах **Iг** особенно активен против твердой головни пшеницы. Рост гриба *Fusarium* sp. на зернах ржи хорошо подавляют **Iа—в** и **II**. Овес, искусственно зараженный спорами *Ustilago avenae*, хорошо предохраняют **Iа—г**. **Iа—в** в дозе 25 *мл/ц* и **II** в дозе 60 *г/ц* при протравливании ими семян по эффективности равнялись паногену или церезану М. **II** не фитотоксичен для семян овса даже при многократном протравливании. **I** и **II** фитотоксичны.

А. Рышка

6Л490. **О возможностях получения пестицидов на основе сланцевых смол. I. О фитотоксичности средних фракций смолы полукоксования сланца.** Rang H. Võimalusi pestitsiidide saamiseks põlevkivisaadustest. I. Põlevkivi poolkoksistamise uttetõrva keskmiste fraktsioonide fütotoksilisusest. «ENSV Teaduste Akad. toimetised. Füüs.-matem. ja tehn. teaduste seer.», «Изв. АН ЭстССР. Сер. физ.-матем. и техн. н.», 1960, **9**, № 2, 121—129 (эст.; рез. русск., англ.).—По фитотоксичности для растений редиса, овса и моркови 0,1—50%-ные эмульсии различных компонентов сланцевого дегтя располагались в следующем порядке: нейтр. кислородные соединения > ароматич. углеводороды > олефиновые углеводороды > парафино-нафтеновые углеводороды. Наиболее фитотоксично масло с т. кип. 250—300°.

А. Рышка

6Л491. **Синтез далапона, меченного $C^{14}$, и опыты по применению его на соевых бобах и кукурузе.** Blanchard F. A., Muelder W. W., Smith G. N. Synthesis of carbon-14-labeled dalapon and trial applications to soybean and corn plants. «J. Agric. and Food. Chem.», 1960, **8**, № 2, 124—128 (англ.).—Натриевая соль $\alpha,\alpha$-дихлорпропионовой к-ты (I, II к-та), меченная $C^{14}$, получена прямым двустадийным хлорированием пропионовой к-ты (III), меченной $C^{14}$ в $\alpha$-положении, микрометодом, описанным ранее (пат. США 1993713; 2010685 и 2809992). ИК-спектр указывал на присутствие в продукте хлорирования II, $CH_2ClCCl_2COOH$ (IV), $CH_3CHCl$-$COOH$ (V) и других примесей. Очистка на хроматографич. колонке (силикагель с фосфатным буфером, р-ритель для элюирования — смесь $CHCl_3$ и пентанола-1) дала 32% меченого II, считая на III (радиохим. чистота 96%). При хроматографировании продукта на бумаге [состав р-рителя 50 ч. $CHCl_3$, 50 ч. *трет*-$C_4H_9OH$ 5 ч. $C_2H_5OH$, 1 ч. $C_2H_5OH$, 1 ч. $(C_2H_5)_2NH$ и 7 ч. воды] получены значения R*f* для V, II, IV соответственно 0,19, 0,38, 0,51 и дополнительно R*f* трех в-в 0,27, 0,06 и 0,68. Для изучения распределения I в растении кукуруза и соевые бобы были обработаны меченым I, который затем выделялся из экстрактов различных частей растений с помощью хроматографии на бумаге. Во всех случаях наибольшая радиоактивность наблюдалась в молодых частях растений.

В. Лившиц

6Л492. **Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщ. III. $\gamma$-Хлоркротиловые эфиры алифатических, ароматических, моно- и дикарбоновых кислот.** Довлатян В. В., Чакрян Т. О. «Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегекагир. Кимиакан гитутюннер. Изв. АН АржССР. Хим. н.», 1959, **12**, № 4, 277—281 (рез. арм.).—Указанные эфиры синтезированы с целью изучения их гербицидной активности р-цией Na-солей к-т с 1,3-дихлорбутеном-2 (I) в присутствии $C_5H_5N$, Na-солей пиридиновых оснований, алифатич. аминов или $NH_3$ в качестве катализатора. Р-цию проводят, нагревая смесь реагентов (Na-соль соответствующей к-ты, I и амина) при 130—135° в течение 4,5—10,5 часа. По окончании р-ции I удаляют в вакууме, остаток растворяют в эфире, эфирный р-р промывают водой, высушивают, р-ритель отгоняют и продукт фракционируют в вакууме. По описанной методике получены следующие $RC(O)OCH_2CH{=}CClCH_3$ (приведены R, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): $CH_3$, 91/55, 1,4523, 1,1090; *н*-$C_3H_7$, 81/3, 1,4510, 1,0277; *трет*-$C_4H_9$, 91/3, 1,4490, 1,005; $CH_3CCl{=}CHCH_2OC(O)$, 146—148/2, —, — (расплывающиеся кристаллы); $CH_3CCl{=}CHCH_2OC$-$(O)CH_2CH_2$, 173/2, 1,4870, 1,2118; $C_6H_5$, 126—128/1, 1,5332, 1,1706; *n*-[$CH_3CCl{=}CHCH_2OC(O)$]-$C_6H_4$, —, т. пл. 70°, —, —. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 10, 38654.

В. Лившиц

6Л493. **Хлорацетилирование меламина.** Nestler Nans, Fürst Hans. Chloracetylierungen von Melamin. «Chem. Techn.», 1960, **12**, № 9, 546—547 (нем.).—Меламин (I) при нагревании с избытком $(RCO)_2O$, где R = $CH_2Cl$, $CHCl_2$ и $CCl_3$, образует 2,4,6-*трис*-(хлорацетиламино)-*симм*-триазины. 1,26 *г* I и 20,5 *г* $(CH_2Cl$-$CO)_2O$ нагревают 10 мин. при 130°, охлаждают до 30°, обрабатывают холодной водой и получают 2,4,6-*трис*-(монохлорацетиламино)-*симм*-триазин (II), выход 88%, разлагается при нагревании > 200°. 1,26 *г* I, 29,5 *г* $(CHCl_2CO)_2O$ и 25 *мл* абс. диоксана кипятят 8 час., фильтруют, фильтрат охлаждают и высаживают петр.

эфиром 2,4,6-*трис*-(дихлорацетиламино)-*симм*-триазин (III), выход 77%, т. пл. 185—187°. 1,26 *г* **I**, 17 *г* $CCl_3$-COCl, 1,65 *г* $CCl_3COOH$ и 12 *мл* абс. диоксана кипятят 6 час. и получают 2,4,6-*трис*-(трихлорацетиламино)-*симм*-триазин (IV), выход 80%, т. пл. 292—295° (из абс. $CH_3C_6H_5$). **II—IV** подавляют рост *Alternaria, Phytophthora* и *Botrytis*. **III** и **IV** в дозе **1**, **5** и **10** *кг/га* вначале несколько угнетают рост томатов, картофеля, сельдерея и овса, но затем растения развиваются нормально. При обработке **II** томатов в дозе **1**, **5** и **10** *кг/га* наблюдаются только легкие повреждения. А. Грапов

**6Л494. Химические препараты, применяемые в борьбе с сорняками. Часть IV.** D o n a l d s o n T. W. Chemicals used in weed control. Part IV. «J. Agric.», 1960, 58, № 6, 361, 363—365, 367—371 (англ.).—Обзор. Рассмотрены гербициды сплошного действия: $NaClO_3$, водорастворимые соли B, арсениты, минер. масла, $CCl_3COOH$, замещ. мочевины, эрбон, симазин, а также почвенные фумиганты. Предыдущую часть см. РЖХим, 1960, № 18, 74659. А. Рышка

---

**6Л495. Получение гексахлорциклогексана.** О к а Х и д з а к и, Ф у т и в а к и Ю т а к а, Ц у н а м о т о Т а к а с и. [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2215, 9.04.59.—Бензол хлорируют при периодич. облучении. Напр., в реакционную колонну при 30—35° непрерывно подают $C_6H_6$ со скоростью 130 *г/мин* и $Cl_2$ со скоростью 25 *г/мин* при облучении смеси флуоресцентной лампой (освещение в течение всего процесса периодически включают и выключают с интервалом 1 мин.). По окончании р-ции отгоняют непрореагировавший $C_6H_6$ и выделяют ГХЦГ, выход 32 *г/мин*, содержание γ-изомера 15,0%. В. Зломанов

**6Л496. Процесс выделения γ-гексахлорциклогексана.** N i c o l a i s e n B e r n a r d H., W o o d J u d s o n A. Process for the separation of gamma benzene hexachloride. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2911446, 3.11.59.—Выделение ⩾ 95%-ного γ-ГХЦГ (I) из технич. ГХЦГ осуществляется непрерывно циклич. одноступенчатой экстракцией (при 25—50°) и кристаллизацией (т-ра кристаллизации должна быть ниже на 15°). Технич. ГХЦГ, содержащий 73,6% α-(II) и β-(III) ГЦХГ, 13,7% I и 12,7% δ-ГЦХГ (IV) и гептахлорциклогексана (V) (находящихся частично в кристаллич. состоянии), размешивают 4 часа с равным по весу кол-вом тетрахлорэтилена (VI) при 35°. Смесь фильтруют при 35°, остаток промывают небольшим кол-вом свежего р-рителя, охлаждают до 25°, размешивают 2 часа, снова фильтруют и промывают остаток. Первый фильтрат (без промывок) нагревают до 35° и возвращают на стадию экстракции. После 6 циклов р-р содержит (в %): II и III 6,1; I 14,4; IV и V 19,2 и VI 60,3. Технич. ГХЦГ (в %): 75 II и III, 11,5 I и 13,5 IV и V, размешивают 4 часа при 35° с 10-кратным по весу кол-вом р-ра, полученного выше. Смесь фильтруют при 35° и получают фильтрат, насыщенный всеми изомерами ГХЦГ. Нерастворенный продукт содержит (в %): II и III 84,2, I 0,9 и IV и V 14,9. Из фильтрата при охлаждении до 25° и выдержке 2 часа выделяют фильтрованием 98%-ный I с выходом 89,3%. 124 ч. технич. ГХЦГ, содержащий (в %): II и III 75,5, I 14 и IV и V 10,5, измельчают и размешивают 8 час. при 35° с 478 ч. р-ра, содержащего (в %): II и III 8, I 18,2, IV и V 30,1 и $CCl_4$ 43,7. Аналогично описанному выше получен 94,5%-ный I с выходом 88,2%. Приведены две принципиальные схемы процесса. Л. Вольфсон

**6Л497. Метод дезодорирования γ-гексахлорциклогексана.** S m r ž R u d o l f, V r z g u l a D i o n ý z, Š p l h á č e k R o m a n, R e g u l a Š t e f a n. Spôsob dezodorizácie gama-izoméru hexachlórcyklohexánu. Чехосл. пат. 91490, 15.08.59.—Смесь 250 *г* γ-ГХЦГ с т. пл. 110—112°, обладающего сильным запахом, и 50 *г* 65%-ной $HNO_3$ нагревают до 120° на масляной бане в течение 2 час. и при перемешивании выливают в 2 *л* холодной воды. Полученный гранулированный продукт промывают до нейтр. р-ции, сушат, растворяют в 1 *кг* горячего $CH_3OH$, выливают в 3,3 *л* холодной воды, кристаллич. осадок отфильтровывают и сушат, получают γ-ГХЦГ без запаха с т. пл. 110—112°, выход 100%. Ф. Рышка

**6Л498. Приготовление сыпучих кристаллических веществ с помощью процесса литья расплава.** H i n d e s L a w r e n c e W., C u r t i s H e n r y S., S i e m o n e i t J a m e s R. Preparation of easily friable crystalline substances by a melt casting process. [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2902719, 8,09.59.—Расплавленный ДДТ выливают на бесконечную стальную ленту, которая движется с заданной скоростью (вначале между обогреваемыми паром направляющими, препятствующими стеканию расплава) и проходит над водяными теплообменниками, вследствие чего расплав подвергается быстрому переохлаждению до 60°. Далее материал проходит под V-образной трубой, выравнивающей толщину слоя и собирающей сверху полузастывшую массу, после чего движущийся слой ДДТ приводится в соприкосновение с твердым кристаллич. ДДТ (причем, по-видимому, происходит внесение затравки). В заключение материал размельчается с помощью ряда перемешивающих элементов, движущихся поперек ленты во взаимнопротивоположных направлениях; эти элементы пустотелые и нагреваются изнутри паром до т-ры, превышающей т-ру кристаллизации ДДТ. При этом продукт дробится и сходит с ленты в виде сыпучих, хрупких хлопьев, хорошо поддающихся размолу. Метод может быть использован и в произ-ве других материалов. Приведены чертежи необходимого оборудования. Г. Швиндлерман

**6Л499. Хлорированные и бромированные полициклические углеводороды, их получение и инсектицидные препараты, содержащие их.** W e b b e r W i l l i a m C y r i l, H a r t h o o r n P a u l u s A d r i a a n. Chlorinated and brominated polycyclic hydrocarbons, their preparation, and insecticidal compositions containing them. [«Shell» Research ltd]. Англ. пат. 819240, 2.09.59.—Получение хлорированных или бромированных полициклич. углеводородов или их смеси состоит в обработке адамантана (трицикло-[3,3,1,$1^{3,7}$]-декана) (I) в р-ре инертного р-рителя хлорирующим или бромирующим агентом ($Cl_2$, $Br_2$, $SO_2Cl_2$, $PCl_3$, $SbCl_5$ и др.) при повышенной т-ре и в присутствии катализатора ($FeCl_3$, $SbCl_5$, CuCl, $S_2Cl_2$, перекись бензоила) или при освещении. Новые соединения, полученные таким путем и содержащие > 2 атомов Cl, обладают инсектицидными свойствами. I легко получается из дициклопентадиена (РЖХим, 1958, № 2, 4521). I дает продукты $C_{10}H_4X_{12}$ (X = Cl или Br), содержащие разное кол-во галоида (< 12 атомов). 13,6 вес. ч. I в 100 объемн. ч. $CCl_4$ помещают в реактор, в который вмонтирована ртутно-кварцевая лампа, и пропускают $Cl_2$ 1,5 часа (пока не перестанет выделяться HCl-газ). $CCl_4$ удаляют, а остаток размешивают с небольшим кол-вом спирта и отфильтровывают, получают 55 вес. ч. неочищ. додекахлорадамантана или 2,2,4,4,6,6,8,8,9,9,10,10-додекахлортрицикло-[3,3,1,$1^{3,7}$]-декана (II), т. пл. ~290° (из сп.). К 13,6 вес. ч. I в 100 объемн. ч. сухого $CCl_4$ добавляют 270 вес. ч. свежеперегнанного $SO_2Cl_2$ и 70 вес. ч. перекиси бензоила и кипятят 17 час. После этого добавляют еще 70 вес. ч. перекиси бензоила и кипячение продолжают еще 8 час., затем удаляют избыток $SO_2Cl_2$ и $CCl_4$. Остаток, 2,4,6,8,9,10-гексахлортрицикло-[3,3,1,$1^{3,7}$]-декан (III), имеет т. пл. 184—187° (из сп.). Испытания полученных соединений на *Musca domestica* Linn., *Plutella maculipennis* и *Aphis fabae* показали, что лучшими инсектицидными свойствами обладает III, который дает 100%-ную смертность всех 3 видов насекомых; менее активны II (91%-ная смертность для *M. domestica*) и октахлорпроизводное

(87%-ная смертность для *M. domestica,* но 100%-ная для *P. maculipennis*). Л. Вольфсон

**6Л500. Циклические тетрадекахлорсоединения и метод их получения.** McBee Earl T., Idol James D., Jr, Roberts Carleton W. Cyclic tetradecachloro compound and method of making. [Purdue Research Foundation]. Пат. США 2911448, 3.11.59.—Вещество $C_{10}Cl_{14}$ (I), т. пл. 166—168° и максимум УФ-абсорбции в спирте при 224 *мμ* (lg ε 4,20), получают хлорированием бициклопентила (II) или 1,2,3,3а,4,5,6,7,7а,8-декахлор-3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-эндометилениндена (III). Исходный II получают, прибавляя к 23 *г* пылевидного Na в 300 *мл* абс. эфира р-р 149 *г* циклопентилбромида в 100 *мл* абс. эфира в течение 2 час., смесь перемешивают 2 часа, прибавляют 10 *мл* спирта, выливают в 500 *мл* воды, органич. слой сушат дриеритом и фракционируют на металлич. колонке с насадкой, выход II 53%, т. кип. 107—109°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4645. 50 *г* II помещают в трубку из стекла пирекс (30 × 3,1 *см*), охлаждают и пропускают $Cl_2$ при 0° 10 час. и при 25° 10 час. до зеленого окрашивания смеси, облучают трубку без охлаждения лампой 100 *вт* до прекращения выделения HCl 20 час. при 75° и 40 час. при 175°, выход I 74%, т. кип. 60—70°, т. пл. 166—167° (из петр. эф.). 10 *г* III и 10 *г* $Cl_2$ нагревают в запаянной трубке 12 час. при 200°, охлаждают жидким $N_2$, открывают трубку, упаривают $Cl_2$, экстрагируют петр. эфиром (т. кип. 35—37°), обесцвечивают активированным углем и вымораживают льдом, выход I 8 *г*, т. пл. 167—168°. 10 *г* I запаивают в трубку в вакууме 2 *мм* рт. ст., выдерживают 10 час. при 400 ± 10°, охлаждают, экстрагируют $CHCl_3$, перекристаллизовывают из горячего петр. эфира (т. кип. 60—70°) и выделяют 6 *г* гексахлорбензола, т. пл. 224—225°. 15 *г* I помещают в трубку из стекла пирекс (10 × 1,5 *см*), снабженную боковым отводом, соединенным с ловушкой, выдерживают 2 часа при 300°/25 *мм* и получают 6,7 *г* гексахлорциклопентадиена, т. кип. 83—86°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5657. I обладает инсектицидными свойствами и может быть использован как полупродукт при синтезе. К. Швецова-Шиловская

**6Л501. Способ получения нитрозамещенных ароматических хлорфосфатов.** Schimmelschmidt Kurt, Kappenberger Helmut. Verfahren zur Herstellung von nitrosubstituierten aromatischen Phosphorsäurechloriden. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1059915, 10.12.59.—Нитрозамещенные хлорфосфаты получают нитрованием соединений ф-лы RYP(O)XCl (X = Cl или YR, Y = O и R = фенил, нафтил или дифенилил) нитрующей смесью (НС). 117 ч. НС прибавляют к 211 ч. $C_6H_5OP(O)Cl_2$ при 0—15°, перемешивают 1 час при 20° и обрабатывают 500 ч. $CH_2Cl_2$. Нижний слой еще раз экстрагируют $CH_2Cl_2$. Экстракт нейтрализуют CaO и получают 216 ч. 4-$NO_2C_6H_4OP(O)Cl_2$, т. кип. 145°/0,3 *мм*, т. пл. 45°. Аналогично синтезируют $NO_2$-3-$ClC_6H_4OP(O)Cl_2$, $n^{20}D$ 1,5665, $NO_2$-2-$BrC_6H_3OP(O)Cl_2$ и $NO_2$-3-$BrC_6H_3OP(O)Cl_2$. К 245,5 ч. 2-$ClC_6H_4OP(O)Cl_2$ прибавляют 30 ч. 100%-ной $H_2SO_4$ и затем 117 ч. НС при 20—30°. После выдержки 1 час выделяют $NO_2$-2-$ClC_6H_3OP(O)Cl_2$. Аналогично получают 2,4,6-$Cl_3$-3-$NO_2C_6HOP(O)Cl_2$, т. пл. 88°. 60 ч. 2-$CH_3OC_6H_4OP(O)Cl_2$ в 50 ч. $CH_2Cl_2$ нитруют в течение 1 часа смесью 87 ч. 100%-ной $HNO_3$ и 12 ч. 100%-ной $H_2SO_4$ и получают $NO_2$-2-$CH_3OC_6H_3OP(O)Cl_2$. Подобным образом синтезируют $NO_2$-β-$C_{10}H_6OP(O)Cl_2$, $n^{20}D$ 1,6181, $NO_2$-2,5-$(CH_3)_2C_6H_2OP(O)Cl_2$ и $NO_2$-4-$C_6H_4C_6H_3OP(O)Cl_2$, $n^{20}D$ 1,5995. 67,1 ч. $(C_6H_5O)_2P(O)Cl$ в 100 ч. $CCl_4$ нитруют 58 ч. НС и получают $(NO_2C_6H_4O)_2P(O)Cl$. Полученные соединения применяют при синтезе пестицидов и красителей. А. Грапов

**6Л502. Метод получения эфиров тиофосфорной кислоты.** Schrader Gerhard. Verfahren zur Herstellung von Thiphosphorsäureestern. Schrader Gerhard. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1063154, 21.01.60.—Эфиры тиофосфорной к-ты получают р-цией O,O-диалкилхлортиофосфатов с $HOCH_2CH_2SCH_2COOR$, где R — алкил. К 50 *г* $HOCH_2CH_2SCH_2COOC_2H_5$ в 200 *мл* $CH_3C_6H_5$ прибавляют 45 *г* $K_2CO_3$, 1 *г* порошка Cu и затем 60 *г* $(C_2H_5O)_2P(S)Cl$ при 85—90°. Реакционную смесь выдерживают 3 часа при 90°, фильтруют и получают 160 *г* $(C_2H_5O)_2P(S)OCH_2CH_2SCH_2COOC_2H_5$ (I), т. кип. 170°/2 *мм*. I уничтожает мух и колорадских жуков в конц-ии 0,001 и 0,1% соответственно и обладает системным действием. А. Грапов

**6Л503. Получение эфиров тиофосфорных кислот, обладающих инсектицидными свойствами.** Lorenz Walter. Verfahren zur Herstellung insektizid wirksamer Thiophosphorsäureester. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1064072, 4.02.60.—При взаимодействии N-галоидметилхиназолона с Na-солями диалкилтиол- и диалкилдитиофосфорных к-т при 50—70° образуются соответствующие эфиры хиназолона. 50 *г* хиназолона (I) растворяют в 1 *л* 30%-ного горячего р-ра $CH_2O$, обесцвечивают реакционную смесь животным углем, отделяют осадок N-оксиметилхиназолона (II), выход 83%, т. пл. 187—188° (разл.). К суспензии 0,4 моля I в 200 *мл* $CHCl_3$ добавляют 0,44 моля 95%-ного параформа и 0,3—0,5 *г* *n*-толуолсульфокислоты, оставляют на ~12 час. при ~20° и выделяют II, выход 90%, т. пл. 186° (разл.). К 0,6 моля II в 400 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,6 моля $C_5H_5N$ и добавляют 0,72 моля $SOCl_2$ при 25—30°, перемешивают 2 часа при ~20°, добавляют 250 *мл* воды, промывают органич. слой несколько раз водой, сушат, отгоняют р-ритель, выход N-хлорметилхиназолона (III) 77%, т. пл. 119°. 0,4 моля диэтилдитиофосфорной к-ты растворяют в 200 *мл* ацетона, добавляют 0,78 моля $NaHCO_3$, прибавляют 0,4 моля III при 50°, нагревают 1 час при 50°, фильтрат выливают в воду, осадок отделяют, выход N-(диэтокситиофосфонтиометил)-хиназолона 62%, т. пл. 71° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из III и диэтилтиолфосфата $NH_4$ получают N-(диэтоксифосфонтиометил)-хиназолон (IV), выход 85,8%, т. пл. 74°. Полученные соединения обладают инсектицидными свойствами. Напр., IV в конц-иях 0,001 и 0,01 уничтожает соответственно личинки *Aedes ägupti* и *Tetranychus telarius*. $LD_{50}$ IV для крыс per os 10 *мг/кг*. И. Мильштейн

**6Л504. Способ получения эфиров O,O-диалкилфосфорной и O,O-диалкилтиофосфорной кислот.** Pohlemann Heinz, Schroeder Harald, Stummeyer Herbert, Adolphi Heinrich. Verfahren zur Herstellung von O,O-Dialkylphosphorsäureestern und O,O-Dialkylthiophosphorsäureestern. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1061785, 31.12.59.—Эфиры общей ф-лы $(RO)(R^1O)P(X)O(CR^2R^3)_nN(CH_2)_mC{=}X'$ (I) ($R$ и $R^1$ = алкил, $R^2$ и $R^3$ = H, алкил, алкенил, арил или циклоалкил, $n$ = 1—4, $m$ = 3—7; X и X′ = O или S) получают р-цией $(RO)(R^1O)P(X)Hal$ с $HO(CR^2R^3)_nN(CH_2)_mC{=}X'$ в присутствии оснований. К смеси 575 ч. N-оксиметилпирролидона-2 (II), 1500 ч. $C_6H_6$ и 395 ч. $C_5H_5N$ медленно прибавляют 940 ч. $(C_2H_5O)_2P(S)Cl$ (III), реакционную массу перемешивают 6 час. при 60°, обрабатывают 1000 ч. воды и обычным образом выделяют 431 ч. I ($R = R^1 = C_2H_5$, $R^2 = R^3$ = H, X = S, X′ = O, $n = 1$, $m = 3$) (Iа), $n^{20}D$ 1,4972. При применении вместо 1500 ч. $C_6H_6$ 3000 ч. $CHCl_3$ и выдержке 5 час. при 50° получают Iа с выходом 89%. Аналогично синтезируют I ($R^3$ = H) (указаны $R = R^1$, X, $R^2$, $n$, $m$, X′, выход в %, $n^{20}D$): $C_2H_5$, S, H, 2, 3, O (Iб), —, —; $C_2H_5$, S, H, 1, 5, O, — 1,5012; $C_2H_5$, S, H, 1, 7, O (Iв), 82,4, 1,5011; $C_2H_5$, S, H, 1, 3, S, 84, —; $C_2H_5$, S, H, 1, 4, O, 53,4, 1,4960; $C_2H_5$, S, $CCl_3$, 1, 5, O, —, —; $C_2H_5$, O, H, 1, 3, O, —, 1,4302; $C_2H_5$, O, H, 1, 3, S, —, —; $C_2H_5$, O, H, 1, 4, O, —, 1,4376; $C_2H_5$, O, H, 1, 7, O, —, 1,4590; $C_2H_5$, O, H, 2, 3, O, —, —; $CH_3$, S, H, 1, 3, O, 40,2, —; $CH_3$, S, H, 1, 3, S, 56,6, —; $CH_3$, S, H, 1, 5, O, 48, —; $CH_3$, S, H, 1, 7, O, 64,4, —; $CH_3$, S, H, 2, 3,

0, 63,4, —; $CH_3$, S, H, 2, 3, O, 63,4, —; $CH_3$, S, H, 1, 4, O, 42,7, —; $C_3H_7$, S, H, 1, 3, O, 76,7, —; $C_3H_7$, S, H, 1, 3, S, 86,7, —; $C_3H_7$, S, H, 1, 5, O, 78,7, —; $C_3H_7$, S, H, 1, 7, O, 78,2, —; $C_3H_7$, S, H, 1, 4, O, 70,6, —; *изо*-$C_3H_7$, S, H, 1, 3, O, 80,0, —; *изо*-$C_3H_7$, S, H, 1, 3, S, 93,8, —; $C_4H_9$, S, H, 1, 3, O, 78,7, —; $C_4H_9$, S, H, 1, 3, S, 91,4, —. К смеси 575 ч. II и 690 ч. $K_2CO_3$ в 3000 ч. $C_6H_6$ прибавляют 940 ч. III при 50°, реакционную смесь перемешивают 5 час. при 50°, фильтруют, остаток на фильтре промывают $C_6H_6$ и из фильтрата выделяют Iа, выход 45%. Аналогично получают Iв, выход 87,3%. Iб при конц-ии 0,0084 $\gamma/см^2$ вызывает 50%-ную смертность мух-дрозофил. $(C_2H_5O)_2$-$P(S)OCH_2CH_2N[1,2\text{-}(CO)_2C_6H_4]$ (IV) дает тот же эффект при конц-ии 0,2 $\gamma/см^2$. Iб был в 13 раз эффективнее в борьбе с *Musca domestica*, чем IV. А. Грапов

**6Л505. Способ получения эфиров тионофосфорной кислоты.** Schrader Gerhard. Verfahren zur Herstellung von Thionophosphorsäureestern. Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1059444, 26.11.59.—Эфиры тионофосфорной к-ты общей ф-лы $(R'O)(R''O)P(S)OCH_2SR$ (I) (R′ и R″ — $C_1$—$C_4$-алкил, R — алкил, арил или аралкил) получают по схеме: $RSCH_2Cl + HOP(OR')(OR'') + S \rightarrow I + HCl$. К 24 *г* $C_2H_5SCH_2Cl$ в 28 *г* $(C_2H_5O)_2POH$ (II) прибавляют 3,2 *г* S. Т-ра смеси быстро повышается до 125°, начинается выделение HCl-газа, при 130° выделение HCl-газа оканчивается за 5 мин. Реакционную смесь растворяют в $C_6H_6$, промывают р-ром $Na_2CO_3$ и получают I ($R = R' = R'' = C_2H_5$) (Iа), т. кип. 75—78°/0,01 *мм*. К 28 *г* II и 6,4 *г* S в 50 *мл* ксилола при 125—130° прибавляют 40 *г* 4-$ClC_6H_4SCH_2Cl$, после обычной обработки выделяют 30 *г* I ($R' = R'' = C_2H_5$, $R = 4\text{-}ClC_6H_4$) (Iб), т. кип. 120°/0,01 *мм*. Аналогично синтезируют I ($R' = R'' = C_2H_5$, $R = 3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$) (Iв) и I ($R' = R'' = C_2H_5$, $R = 4\text{-}CH_3C_6H_4$) (Iг), т. кип. 130—132°/0,01 *мм*. Токсичность Iа—г для крыс per os соответственно 2,5, 5, 100 и 50 *мг/кг*. Iа, Iв и Iг полностью уничтожают паутинного клеща в конц-ии 0,01%, Iб в конц-ии 0,001%. Iа и Iв убивают листовую тлю в конц-ии 0,001% на 80 и 90% соответственно, Iб и Iв убивают листовую тлю на 100% в конц-ии 0,01%. Iа—в в конц-ии 0,1% дают 100%-ную смертность гусениц. Iа, Iб, Iг обладают сильным овицидным действием. Iв в конц-ии 0,1% обладает системным действием

А. Грапов

**6Л506. Метод получения диметилового эфира β,β,β-трихлор-α-оксиэтилфосфоновой кислоты.** Fricke Gerhard, Pimper Rudi. Verfahren zur Herstellung von β,β,β-Trichlor-α-oxyäthyl-phosphonsäuredimethylester. Пат. ГДР 18763, 27.04.60.—По первому из двух новых одностадийных методов получения диметилового эфира β,β,β-трихлор-α-оксиэтилфосфоновой к-ты (I) из $PCl_3$, хлораля (II) и $CH_3OH$ к 137,35 *г* $PCl_3$ и 147,4 *г* II в 200 *мл* $C_6H_6$ прибавляют по каплям за 1 час при 5—10° 32 *г* $CH_3OH$, пропуская через смесь ток воздуха. После выдержки смеси в течение 20 час. при 15° прибавляют за 1 час 128 *г* $CH_3OH$; $C_6H_6$ и избыток $CH_3OH$ отгоняют, к остатку (282 *г*, содержит 191 *г* I) прибавляют эфир, охлаждают и получают 131 *г* (49%, считая на $PCl_3$) кристаллич. 96—97%-ного I. По второму способу к охлажденному до 5° р-ру 68,7 *г* $PCl_3$ в 100 *мл* $C_6H_6$ добавляют при перемешивании и пропускании тока воздуха 90 *г* полуметилацеталя хлораля, полученного смешением 74 *г* свежеперегнанного II и 16 *г* $CH_3OH$. Смесь выдерживают 20 час. при 10—20°, после чего добавляют за 1 час при 0° 64 *г* $CH_3OH$, через 1 час смесь обрабатывают, как в первом способе, и получают 60 *г* (45%, считая на $PCl_3$) 96—97%-ного I.

Г. Кирюшкина

**6Л507. Способ получения тиоловых эфиров β-алкилмеркаптовинилфосфоновой кислоты.** Schrader Gerhard. Verfahren zur Herstellung von β-Alkylmercaptovinylphosphosäurethiolestern. [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 1064512, 25.02.60.—Тиоловые эфиры общей ф-лы $RSCH{=}CHP(O)(OR')(SR'')$ (I) (R и R′ — алкил, R″ — замещ. алкил, аралкил или арил) получают р-цией $RSCH{=}CHP(O)(OR')Cl$ (II) с HSR″ в присутствии оснований или омылением щелочами $RSCH{=}CHP(S)(OR')Cl$ (III) с последующей р-цией с R″Hal. К 60 *г* III ($R = R' = C_2H_5$) в 120 *мл* спирта и 20 *мл* воды прибавляют р-р 29 *г* KOH в 60 *мл* воды при 70°, перемешивают 2 часа при 70° и вносят 32 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$. После нагревания (2 часа) при 70° выделяют 40 *г* I ($R = R' = C_2H_5$, $R'' = CH_2COOC_2H_5$), выход 54%, т. кип. 108°/0,01 *мм*. Аналогично получают I ($R = R' = C_2H_5$) (указаны R″ и выход в %): $CH_2CH_2SC_2H_5$ (Iа), 59, т. кип. 114°/0,01 *мм*; $CH(CH_3)COOC_2H_5$ (Iб), —; $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (Iв), 39; $CH_2SC_6H_4Cl$-4 (Iг), 59; $CH_2C_6H_4Cl$-4, 65. К 37 *г* 4-$ClC_6H_4SH$ в 100 *мл* $CH_3COC_2H_5$ при 30° прибавляют спирт. р-р 0,25 моля $NaOC_2H_5$ и затем при этой же т-ре 53 *г* II ($R = R' = C_2H_5$). Реакционную смесь перемешивают 30 мин., выливают в 300 *мл* ледяной воды, экстрагируют 300 *мл* $C_6H_6$ и выделяют I ($R = R' = C_2H_5$, $R'' = C_6H_4Cl$-4), выход 91%. Токсичность для крыс $LD_{50}$ per os Iа и в 10 *мг/кг*, Iг 25 *мг/кг*; $LD_{50}$ per os Iб 50 *мг/кг*. I активны в качестве пестицидов.

А. Грапов

**6Л508. Метод получения эфиров тиофосфоновых кислот.** Schegk Ernst, Schlör Hanshelmut, Schrader Gerhard. Verfahren zur Herstellung von Thiophosphonsäureestern. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1058992, 17.12.59.—Соединения общей ф-лы $RP(X)(OR')SYN(R'')(R''')$ (I) (R — органич. остаток, связанный с фосфором через углерод, R′, R″ и R‴ — низшие алкилы, R″ + R‴ могут быть циклом, Y — алкиленовый остаток, X = O или S) образуются при р-ции галоидангидридов фосфоновых или тиофосфоновых к-т с аминоалкилмеркаптанами в присутствии в-в, связывающих к-ту. К 250 *г* р-ра $CH_3ONa$, полученного из 14 *г* Na, добавляют 0,3 моля β-диэтиламиноэтилмеркаптана (II) и затем 50 *г* $CH_3P(S)(OC_2H_5)Cl$ при 20—30°, нагревают 1 час при ~100°, добавляют $C_6H_6$, от фильтрата отгоняют р-ритель, остаток перегоняют в вакууме, выход I ($R = CH_3$, $R' = R'' = R''' = C_2H_5$, $Y = C_2H_4$, X = S) (Iа) 89%, т. кип. 67°/0,01 *мм*. Р-р $CH_3ONa$ (из 0,17 моля Na) разбавляют 50 *мл* $C_6H_6$, добавляют 0,17 моля II при 20° и затем 37 *г* $C_6H_{11}P(O)(OC_2H_5)Cl$ при 25—30°, перемешивают 2 часа при 30° и после вышеописанной обработки получают I (R = циклогексил, $R' = R'' = R''' = C_2H_5$, $Y = C_2H_4$ X = O) (Iб), выход 87%. Аналогично получают другие I (перечисляются R, R′, R″ = R‴, Y, X, время нагревания реакционной среды в час., т-ра смеси в °C, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): $C_2H_5OCH{=}CH$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, S, 1, 30, 88, —; $C_6H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, S, 2, 50—60, 88, —; $C_6H_5$, $CH_3$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, S, 2, 50—60, 65, —; $CH_3$, *изо*-$C_3H_7$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, O (Iв), 1, 50, 63, 120—121/2; $C_6H_5CH{=}CH$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, S, (Iг), 1, 30, 87, —; $(CH_3)_2C{=}CH$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, S (Iд), 1, 30, 62, 103/0,01; $(CH_3)_2C{=}C[C(CH_3)_3]$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_4$, S (Iе), 1, 30—40, 78, —. К суспензии 6 *г* Na в 100 *мл* $C_6H_6$ добавляют бензольный р-р 40 *г* II и затем 50 *г* $CH_3P(S)(OC_2H_5)Cl$ при 20—30°, нагревают 30 мин. при 50°, после обычной обработки получают Iа, выход 83%. I могут применяться как инсектициды. При испытании инсектицидной активности получены следующие результаты (приведены I, вредитель, конц-ия, вызывающая смертность насекомого на 100%, токсичность для крыс в *мг/кг*): а, яйца красных клещей, 0,001, —[$LD_{95}$ 5 *мк/кг*]; б, листовая тля, 0,1, 100; в, —, —, — (токсичность для мышей 50 *мг/кг*); г, паутинный клещик, 0,001, —; д, —, —, 10; е, паутинный клещик, 0,01,—. И. Мильштейн

**6Л509. Способ получения эфиров арилтионофосфоновой кислоты.** Schrader Gerhard. Verfahren zur Herstellung von Arylthionophosphonsäuerestern. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1064510, 25.02.60.—Эфиры арилтионофосфоновой к-ты общей ф-лы $YP(S)(OR)OR'NR''R'''$ (I) (Y — арил, R — алкил, аралкил или арил, R′ — алкилен и R″ и R‴ — низший алкил) полу-

чают р-цией $YP(OR)Cl$ (**II**) с $HOR'NR''R'''$ (**III**) с последующим присоединением S или р-цией **II** с **III** в присутствии рассчитанного кол-ва S. Р-ции рекомендуется проводить в присутствии оснований. 38 *г* $C_6H_5P(OC_2H_5)Cl$ (**IV**) прибавляют по каплям к 24 *г* $HOC_2H_4N(C_2H_5)_2$ (**V**) в 300 *мл* $C_6H_6$ при 20—30°, затем добавляют конц. водн. р-р 14 *г* $K_2CO_3$ и выделяют 30 *г* $C_6H_5P(OC_2H_5)OC_2H_4N(C_2H_5)_2$ (**VI**), т. кип. 90°/0,01 *мм*. 35 *г* **VI** нагревают с 4 *г* S при 80° и получают 28 *г* **I** ($Y = C_6H_5$, $R = R'' = R''' = C_2H_5$, $R' = C_2H_4$) (**Ia**), т. кип. 110—115°/0,01 *мм*. 38 *г* **IV** прибавляют к 24 *г* **V** в 300 *мл* $C_6H_6$ при 70—80°, затем вносят 4 *г* S и 14 *г* $K_2CO_3$. После окончания экзотермич. р-ции смесь фильтруют, фильтрат промывают водой и получают 28 *г* **Ia**. Аналогично синтезируют **I** ($Y = 4\text{-}ClC_6H_4$, $R = R'' = R''' = C_2H_5$, $R' = C_2H_4$), т. кип. 120—123°/0,01 *мм*. Токсичность **Ia** для крыс $LD_{50}$ per os 10 *мг/кг*, в то время как $LD_{50}$ $(C_2H_5O)_2P(S)OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ 0,25 *мг/кг*.

А. Грапов

**6Л510. Полифосфонаты.** Quesnel Georges. Esters polyphosphoniques. [Omnium de Produits Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture (OPCIA)]. Франц. пат. 1216521, 26.04.60.—Эфиры общей ф-лы $CCl_3CH(OH)P(OR)\{OP[CCl_3CH(OH)]OCH_2CH_2\}_n\ OP(OR)CH(OH)CCl_3$ (**I**) (R — алкил, оксиэтил, *n* — целое число) обладают высокой инсектицидной активностью со значительным остаточным действием. Для получения **I** смесь эквимолярных кол-в диэтилфосфита и гликоля медленно нагревают до 120° и отгоняют спирт (2 моля). Затем смесь охлаждают и прибавляют эквимолярное кол-во безводн. хлораля, поддерживая т-ру смеси < 60°. После выдерживания в течение 1 часа смесь нагревают до 100° под вакуумом для удаления следов летучих в-в и получают **I** в виде вязкой смолы с выходом 100%.

А. Верещагин

**6Л511. 2-кетопентахлорциклопентен- 3- илфосфонаты и инсектицидные препараты, содержащие их.** Richter Sidney B. Pentachlorocyclopentene-3-one 2-yl phosphonates and insecticidal use thereof. [Velsicol Chemical Corp.]. Пат. США 2914439, 24.11.59.—Пентахлорциклопентенилфосфонаты $C(Y)C(X)=C(X)C(X)_2C(X)$-$P(O)(OR)_2$ (**I**) (где X = Cl или Br, Y = O или S и R — алкил, циклоалкил или арил) получают р-цией 2,3,4,4,5,5-гексахлорциклопентенона-2 (**II**) или 2,3,4,4,5,6-гексахлорциклопентентиона-2 с $(RO)_3P$. К 43,5 *г* **II** в 150 *мл* $C_6H_6$ прибавляют по каплям 24 *г* $(C_2H_5O_3)_3P$ в 100 *мл* $C_6H_6$ при 2—5°. Реакционную смесь кипятят 1,5 часа и получают **I** (X = Cl, Y = O, $R = C_2H_5$), т. кип. 152—160°/0,77 *мм*. Аналогично получают **I** (X = Cl, Y = O, $R = CH_2Cl$) и **I** (X = Cl, Y = O, $R^2$ = катехил). **I** могут применяться в качестве инсектицидов и акарицидов в форме дустов, смачивающихся порошков и концентратов эмульсий.

А. Грапов

**6Л512. Некоторые фосфорсодержащие производные алкилацетотиолацетата.** Dawson Thomas P., Lovejoy Elwyn R., Williamson Charles E., Witten Benjamin. Some phosphorus containing derivatives of alkyl acetothiolacetate. Пат. США 2913367, 17.11.59.—Вещества с общей ф-лой $RP(OR')(X)OC(CH_3)=CHC(O)SR''$ (**I**) ($R = C_6 - C_9$-арил или $C_1 - C_6$-алкоксигруппа, $R' = C_1 - C_6$-алкил, $R'' = C_1 - C_{10}$-алкил, X = O или S) получают взаимодействием $CH_3COCH_2C(O)SC_2H_5$ (**II**) с $(RO)_2P(O)Cl$, $(RO)_2P(S)Cl$, $C_6H_5P(RO)(O)Cl$ или $C_6H_5P(RO)(S)Cl$, в присутствии связывающих к-ту в-в. Напр. 9,4 *г* $(C_2H_5O)_2P(S)Cl$, 7,3 *г* **II** и 10 *г* $(C_2H_5)_3N$ в 100 *мл* $C_6H_6$ кипятят 1 час, промывают водой (4 × 50 *мл*), отгоняют р-ритель и получают 7,2 *г* $(C_2H_5O)_2P(S)OC(CH_3)=CHC(O)SC_2H_5$ (**Ia**), выход 48,3%. Аналогично получены **I** (приведены R, R′, R″, X): $C_2H_5O$, $C_2H_5$, $CH_3$, S; $C_6H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, S; $C_6H_5$, $C_2H_5$, $CH_3$, S; $C_2H_5O$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, O; $C_2H_5O$, $C_2H_5$, $CH_3$, O; $C_6H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, O; $C_6H_5$, $C_2H_5$, $CH_3$, O; $CH_3O$, $CH_3$, $C_2H_5$, S; $C_6H_5$, $CH_3$, $C_2H_5$, S; $C_6H_5$, $CH_3$, $CH_3$, S; $CH_3O$, $CH_3$, $C_2H_5$, O; $CH_3O$, $CH_3$, $CH_3$, O; $C_6H_5$, $CH_3$, $C_2H_5$, O; $C_2H_5$, $CH_3$, $CH_3$, O. **I** обладают высокой инсектицидной активностью и мало токсичны для теплокровных. **Ia** в борьбе с тараканами эффективнее малатиона.

К. Швецова-Шиловская

**6Л513. Нитрилы, обладающие акарицидными свойствами.** Heininger Samuel Allen, Ringwald Eugene L. Miticidal nitriles. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2900409, 18.08.59.—В качестве акарицидов, в частности для борьбы с двупятнистым клещом, применяют (в виде водн. эмульсий) соединения общей ф-лы $X_nC_6H_{5-n}SCH_2CH_2CN$ (где X = Cl или Br, *n* = 1—5), получаемые взаимодействием галоидозамещ. тиофенолов с акрилонитрилом в присутствии щел. катализатора. Так напр., к 480 *г* $n\text{-}ClC_6H_4SH$ в 250 *мл* диоксана добавляют 15 *мл* 35%-ного р-ра гидроокиси бензилтриметиламмония в $CH_3OH$ и затем за 1 час 212 *г* $CH_2=CHCN$, охлаждая при этом смесь льдом снаружи, чтобы т-ра не поднималась > 40°. Смесь выливают затем в 2 *л* воды, отделяют и сушат осадок, получают 655 *г* 3-(4′-хлорфенилтио)-пропионитрила (**I**), т. пл. 54—55° (из сп.). Смесь 42,3 *г* $C_6Cl_5SH$, 26,5 *г* $CH_2=CHCN$, 0,5 *г* $CH_3ONa$ и 400 *мл* $C_6H_6$ кипятят 12 час., затем смесь декантируют, упаривают до объема ~250 *мл* и добавляют равный объем $CH_3OH$, осаждая пентахлорфенилтиопропионитрил, выход 41,8 *г* (вместе с порцией, получаемой из фильтрата упариванием и добавлением $CH_3OH$), т. пл. 112—114°. 0,1%-ная водн. эмульсия **I** за 48 час. убивала 100% клещей *Tetranychus telarius* и их яиц на лимской фасоли, причем в течение 1 недели сохранялась 100%-ная остаточная активность.

Г. Швиндлерман

**6Л514. α-Нафтиловые эфиры N-замещенных карбаминовых кислот.** Lambrech Joseph A. α-Naphthol bicyclic aryl esters of N-substituted carbamic acids. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2903478, 8.09.59.—Соединения общей ф-лы $\alpha\text{-}C_{10}H_7OCON(R)R'$ (**I**) (R — низший алкил, R′ = H или низший алкил) образуются при т-ре 10—50° взаимодействием хлоругольного эфира, полученного из α-нафтола (**II**) и $COCl_2$ при т-ре от −30 до 20°, с аминами. Вместо **II** можно применять его Na-соль. 144 ч. **II**, 400 ч. воды и 44 ч. NaOH нагревают 1 час при 85°, охлаждают до 20° и добавляют 300 ч. толуола, содержащего 96 ч. $COCl_2$, перемешивают 1 час при 25°, органич. слой отделяют и перегоняют, получают α-нафтилхлоркарбонат (**III**), т. кип. 96—100°/2 *мм*. 103 ч. **III** добавляют к смеси 100 ч. 39%-ного водн. р-ра $CH_3NH_2$ и 100 ч. воды при 25°, перемешивают 1 час при 25°, осадок отделяют, получают α-нафтил-N-метилкарбамат, т. пл. 142°. К смеси 101 ч. *н*-гексиламина и 600 ч. диоксана прибавляют 103 ч. **III** при 20°, перемешивают 30 мин. при 40°, от фильтрата отгоняют р-ритель, остаток растворяют в эфире и промывают водой, р-ритель отгоняют и получают α-нафтил-N-гексилкарбамат, $d_{20}^{20}$ 1,064. Аналогично получают другие **I** (перечисляются R, R′, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): $C_2H_5$, H, 102; *изо*-$C_3H_7$, H, 112; $C_4H_9$, H, 67; $C_4H_9$, $C_4H_9$, 184/1,5; $(CH_3)_2NCH_2CH_2$, H, 158—164/3; $\alpha\text{-}C_{10}H_7$, H, 260; $C_6H_5CH(CH_3)$, H, 125. **I** активны в качестве инсектицидов и эффективны в борьбе с *Epilachna varivestis*, *Aphis fabae*, *Prodenia eridania*, *Blatella germanica*, *Sitophilus oryza*, *Tribolium confusum*, *Malacosoma americana*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Periplaneta americana*.

И. Мильштейн

**6Л515. Производство хлорфторпропенов.** Cunningham William J., Woolf Cyril. Manufacture of chlorofluoro propenes. [Allied Chemical Corp.]. Пат. США, № 2917558, 15.12.59.—Новый способ произ-ва фуміганта 2-хлорпентафторпропена $CF_3CCl=CF_2$ (**I**) состоит в заместительном фторировании $CF_3CCl=CCl_2$ (**II**) на катализаторе $AlF_3$ в газовой фазе при 300—450° (350—425°) безводн. HF, который берется в небольшом недостатке. Наряду с **I** образуется $CF_3CCl=CClF$ (**III**). 450 *г* $AlF_3$, приготовленного по описанному способу

(см. РЖХим, 1956, № 6, 17088) с размером частиц 6 меш. и размером кристаллитов < 200 А, загружают в Ni-трубку, снабженную электрич. обогревом. В течение 6 час. в реактор при 400° и времени контакта 11 сек. пропускают 193 *г* безводн. HF и 1370 *г* **II** (в парах) при молярном соотношении HF: **II** = 1,4 : 1. Выходящие из реактора HCl и HF адсорбируют водой в скруббере, в котором частично конденсируются также органич. продукты р-ции. Несконденсировавшиеся в скруббере продукты сушат над $CaCl_2$ и конденсируют в ловушке, охлаждаемой сухим льдом. Органич. слой из скруббера после отделения от водн. слоя декантацией, сушки и фильтрации присоединяют к конденсату. Конденсат (1205 *г*) перегоняют и получают 0,97 моля **I**, т. кип. 48—49°, и 3,89 моля непрореагировавшего **II**, т. кип. 88°. Аналогично при 375° из 105 *г* HF и 456 *г* **II** за 5 час. получают 371 *г* конденсата, из которого выделяют 0,31 моля I. В. Лившиц

6Л516. **Эмульгирующиеся пестицидные препараты и вещества, эмульгирующие их.** Lindner Paul L. Emulsifiable toxicant compositions and emulsifying agents therefor. [Witco Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2898267, 4.08.59.—В качестве неионных эмульгаторов (НЭ) для пестицидов можно применять полиэтиленгликолевые эфиры (в скобках указывается число оксиэтиленовых групп) нонилфенола (10—20), додецилфенола (10), стеариновой к-ты (9), додецилнафтола (20), амидов жирных к-т (20—30) и т. д.; в качестве анионных эмульгаторов в-ва общей ф-лы $(R')(R^2)(R^3)ArSO_3H$, Ar — ароматич. радикал с числом колец $\leqslant 2$, R' — алкил, полиалкил, алкилфенил, алкокси-, алкилтио- и полипропоксиэфирная группа, $R^2 = H$, алкил, фенил, оксифенил, фенилокси, бензил, галоид ($R^1 + R^2$ должны содержать от 8 до 30 атомов C); $R^3 = H$, гидроксил, $NH_2$-группа алкиленполиаминов (АПА), оксизамещ. АПА, содержащих $\leqslant 16$ атомов C ($NH_2$-группы разделены 2—4 атомами C) гетероциклич. аминов. Примеры эмульгаторов (ЭМ) (состав в %): пропилендиаминовая соль додецилбензолсульфокислоты (**I** к-та) 23, Са-соль I 2,5, Na-соль нефтяных сульфокислот (**II**) 2, НЭ 50,6; $C_3H_7OH$ 15, высококипящий ароматич. р-ритель (ВАР) 6,9; Са-соль **I** 29,5, **II** 1,8, НЭ 47,8, $C_3H_7OH$ 16, ВАР 4,9. При смешении этих двух составов в различных пропорциях получаются ЭМ с различным содержанием полиаминовой соли I. Концентраты эмульсий пестицидов содержат 3—5% ЭМ. Примеры концентратов (состав в %): бутиловый эфир 2,4-Д 40, керосин 57, смесь пропилендиаминовой соли додецилбензолсульфокислоты (III) и нонилфениловый эфир полиэтиленгликоля (IV) (12 оксиэтиленовых групп) 3; токсафен 60, керосин 37, смесь III и IV 3. И. Мильштейн

6Л517. **Получение инсектицидного аэрозоля.** Мотоно Акира. [Санкё кабусики кайся]. Японск. пат. 4850, 11.06.59.—Смесь кристаллич. ортофенилфенола с кристаллич. гексаметилентетрамином в пропорции 50:50 нагревают до ~300°. Когда смесь полностью расплавится, ее охлаждают, в результате получают эвтектич. смесь с температурой плавления 146°. В. Зломанов

6Л518. **Получение твердых пестицидных препаратов, обладающих эмульгирующей способностью и занимающих промежуточное положение между смачивателями и эмульгаторами.** Судзуки Сайтиро, Мории Кэндзо. [Тохоку кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2049, 9.04.59.—К жидкому инсектициду или фунгициду или же к р-ру твердого инсектицида или фунгицида в соответствующем органич. р-рителе добавляют эмульгатор, основным компонентом которого является неионогенное поверхностно-активное в-во, производное полиэтиленгликоля или полипропиленгликоля, а также $CO(NH_2)_2$. Примеры: 1) К 50 ч. паратиона добавляют 50 ч. эмульгатора (смесь лаурилового эфира полиэтиленгликоля 40%, эфира парафенилфенолполиэтиленгликоля 40%, Са-соли алкилнафталинсульфокислоты 20%). К смеси, все время хорошо перемешивая ее, добавляют 70 ч. порошка $CO(NH_2)_2$ до получения однородной пастообразной массы, которая при стоянии (~10 час.) затвердевает. При помещении препарата в воду он без всякого перемешивания образует устойчивую эмульсию; 2) 20 ч. ГХЦГ растворяют в 58 ч. ксилола, добавляют 22 ч. эмульгатора (содержит лауриловый эфир полиэтиленгликоля 35%, полиэтиленгликолевый эфир олеиновой к-ты 20%, полиэтиленгликолевый эфир таллового масла 15%, соль алкиларилсульфокислоты 30%). Смесь хорошо перемешивают до получения однородного р-ра и добавляют 40 ч. порошка $CO(NH_2)_2$, все это хорошо перемешивают еще в течение 10 мин. до получения однородной пастообразной массы, которая после выдержки ~3 суток затвердевает. В. Зломанов

6Л519. **Метод получения фунгицидов.** Junghanß Helmut. Verfahren zur Herstellung eines Schädlingsbekämpfungsmittels. [Duisburger Kupferhütte]. Пат. ФРГ 1061122, 17.12.59.—Для получения фунгицидных препаратов, содержащих основные соли Cu, 100 ч. влажной $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$ перемалывают 5 час. с 20 ч. глинозема, полученную пасту сушат в вакуумном шкафу при 70° и размалывают, полученный препарат А содержит 46—47% Cu. В другом примере 100 ч. $4Cu(OH)_2 \cdot CaCl_2$, 100 ч. воды, 10 ч. глинозема, 10 ч. $BaCl_2$ и 8 ч. кварцевой муки перемешивают 8 час. в шаровой мельнице, пасту сушат в распылительной сушилке при < 120° и получают препарат Б, содержащий 35% Cu. Оба препарата самопроизвольно дают водн. суспензии. 0,3%-ная суспензия препарата А и 0,5%-ная суспензия препарата Б устойчивы в течение 1 часа. А. Грапов

6Л520. **Комплекс гидроокиси меди с фосфатом и способ его получения.** Page Edward C., Jr, Erling Roland W. Copper hydrate-phosphorus complex and process for making same. [Henry Bower Chemical Manufacturing Co.]. Пат. США, 2924505, 9.02.60.—Смешивают водн., предпочтительно насыщ. р-ры $Na_3PO_4$ (1 моль) и $CuSO_4$ (1—1,5 моля), к полученной пульпе добавляют водн. р-р NaOH (28,5 моля), а затем водн. р-р $CuSO_4$ (14,25 моля), пропускают $CO_2$ до pH 10 и получают осадок, который промывают и сушат. Продукт содержит 72,6—75,2% Cu, считая на CuO, в виде стабильной $Cu(OH)_2$ (не переходит в CuO) и $\geqslant 3,5\%$ $PO_4$. Применяется в качестве фунгицида и в качестве добавки к необрастающим краскам для морских судов. Г. Рабинович

6Л521. **Способ получения фунгицидов, бактерицидов, инсектицидов и микробицидов.** Nash Lawrence Herbert. Process for the preparation of fungicides, bactericides, insecticides and microbicides. Пат. США 2900293, 18.08.59.—При взаимодействии $CS_2$ со спиртами, щелочами и $NH_4OH$ образуются смешанные соли алкилксантогеновых к-т (САКК), которые при обработке водорастворимыми солями тяжелых металлов заменяют атом щел. металла на соответствующий атом тяжелого металла. Вместо САКК можно применять различные серусодержащие соединения (дитиокарбаматы, 2-меркаптобензтиазол, тиурамдисульфиды), а также известково-серный отвар. К 1000 ч. безводн. $CH_3OH$ добавляют 1150 ч. $CS_2$, перемешивают 1 мин., прибавляют 300 ч. 97%-ного NaOH, перемешивают 3 мин. и добавляют 1000 ч. 28%-ного водн. р-ра $NH_4OH$, перемешивание продолжают до образования прозрачного красного р-ра натрийаммонийметилксантогената. Аналогично получают натрий- и калийаммонийэтилксантогенат. Полученные САКК обрабатывают безводн. водорастворимыми солями тяжелых металлов [$ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $FeCl_2$, $MnCl_2$, $Mn_2(SO_4)_3$]. Образующиеся при этом соли могут применяться как пестициды. Напр., смесь, содержащую 5 ч. марганецаммонийметилксантогената (I), 5 ч. ДДТ и 90 ч. инертного наполнителя, можно применять для протравливания семян сахарной кукурузы для защиты растений от ***Helminthosporium***

и *Chloridea obsoleta*. I в конц-ии 0,18% эффективен также в борьбе с ранней и поздней пятнистостью картофеля и томатов; с *Cercospora* и *Septoria* на сельдерее; с мучнистой росой и *Cercospora* на капусте; коричневой гнилью и паршей персиков. И. Мильштейн

**6Л522. 2,2′-тио-*бис*-(3-хлор-N,N′-диалкил-2-бутен-1,4-диамин).** Johnston Haward. 2,2′-thiobis (3-chloro-N,N′-dialkyl-2-butene-1,4-diamine). [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2915556, 1.12.59.—Вещества с общей ф-лой $[RHNCH_2CCl=C(CH_2NHR)]_2S$ (I) ($R = C_{10} - C_{14}$-алкил) получают при взаимодействии 4 молей алкиламина с 1 молем $[XCH_2CCl=C(CH_2X)]_2S$ (X = Cl или Br) в инертном р-рителе (гексан) при 15—50°. Р-р 44,5 *г* додециламина в 100 *мл* $C_6H_{14}$ смешивают с р-ром 10,3 *г* 2,3-дихлор-1-(хлорметил)-пропенилсульфида в 50 *мл* $C_6H_{14}$, оставляют на 24 часа при ~20°, отфильтровывают, выдерживают при 40°/3 *мм* и выделяют 2,2-тио-*бис*-(3-хлор-N,N′-дидодецил-2-бутен-1,4-диамин) (Ia), красноватый, воскоподобный продукт, т. пл. 35°. Аналогично получены I, где R = тетрадецил, тридецил, децил, ундецил. I обладают бактерицидными, фунгицидными, инсектицидными и нематоцидными свойствами. Ia убивает *Alternaria solani* в конц-ии 0,3 *г/л*.

К. Швецова-Шиловская

**6Л523. Производные арилдитиокарбазиновой кислоты.** Gaertner Van R. Aryldithiocarbazic acid derivatives. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2914547, 24.11.59.—В качестве нефитотоксичных фунгицидов применяют фенилдитиокарбазинаты. Для получения $C_6H_5NHNHC(S)SK$ (I) к смеси, состоящей из 54 *г* $C_6H_5NHNH_2$, 28 *г* KOH и 280 *г* $C_2H_5OH$, прибавляют по каплям (т-ра < 5°) 38 *г* $CS_2$, смесь оставляют на ~12 час. (т-ра < 10°) и получают I в виде кристаллич. в-ва, полностью растворимого в воде. При взаимодействии с соответствующими сульфатами металлов I дает следующие соли: $Zn^{2+}$ (II), выход 89%, т. разл. 134—136°; $Cu^{2+}$, выход 100%, т. разл. 140—145°; $Hg^{2+}$ (III), выход 93,6%, т. разл. 115—120°. К 80 *г* I прибавляют по каплям при 25° р-р 7,7 *г* $CH_2=CHCH_2Cl$ в 40 *мл* спирта, смесь оставляют на ~12 час., кипятят 2 часа, охлаждают до ~20°, приливают 400 *мл* воды, масляный слой экстрагируют эфиром, промывают, сушат, р-ритель отгоняют и выделяют с выходом 70,5% $C_6H_5NHNHC(S)SCH_2CH=CH_2$ (IV). Аналогично получают $C_6H_5NHNHC(S)SCH_2CH=CHCl$ (V), выход 92%, т. пл. 102—106°. К 24 *г* суспензии, содержащей 0,03 моля I, прибавляют по каплям при перемешивании и охлаждении до ~0° р-р 4,1 *г* пропансультона в 10 *мл* $C_6H_6$. К выделившемуся твердому продукту прибавляют 30 *мл* холодного спирта и смесь перемешивают 1 час, пока ее т-ра не поднимается до ~20°. После фильтрации и высушивания при 55° получают 8,2 *г* $C_6H_5NHNHC(S)SCH_2CH_2CH_2SO_3K$. II—V эффективны против ржавчины пшеницы (*Puccinia rubigovera tritici*), в то время как I не эффективен. II эффективен в борьбе с *Aspergillus niger*, *Stemphylium sarcinaeforme* и *Monilinia fructicola*. IV и V также уничтожают споры *M. fructicola*. II оказался системным фунгицидом, предохраняющим томаты от увядания, вызываемого *Fusarium oxysporum* f. *lycopersici*. В. Л.

**6Л524. Пестицидные препараты и метод их применения.** Dietz Harry F. Compositions and methods. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2898262, 04.08.59—Алкилртутные соли полиаминуксусных к-т, в которых полиаминная группировка имеет общую ф-лу >NR′N<, где R′ — двухвалентный насыщ. радикал, содержащий от 2 до 12 атомов C и от 1 до 5 атомов N, ⩾ 1 валентность полиаминного азота (ПА) насыщена группировкой $CR^2R^3COOHgR^4$, где $R^2$ и $R^3$ = H, алкил, $R^4$ = алкил; оставшиеся валентности ПА могут быть насыщены водородом, алкилом, оксиалкилом или группировкой $CR^2R^3COOY$, где $R^2$ и $R^3$ то же, что выше, Y = H, катион щел. металла, $NH_4$ или замещ. амин. Вышеописанные соединения образуются при р-ции полиаминополиуксусной к-ты (ПАПК) с алкилртутной солью или гидроокисью меркуралкила или при р-ции Hg-соли ПАПК (из HgO и ПАПК) с диалкилртутью. В зависимости от условий р-ции и соотношения реагентов можно получить моно-, ди-, три- и тетрапроизводные. К пасте, приготовленной из 50 *г* этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) и воды, прибавляют 37,05 *г* HgO, нагревают несколько часов при ~100° до исчезновения осадка HgO, добавляют 300 *мл* $CH_3OH$ и затем 44,2 *г* $(C_2H_5)_2Hg$, добавляют еще $CH_3OH$ для разбавления образовавшейся густой массы, нагревают несколько часов при ~100°, отгоняют р-ритель досуха, выход бисэтилртутной соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (II) ~100%, т. размягч. 141°. 15 *г* этилмеркурацетата растворяют в 200 *мл* воды и добавляют 7,6 *г* I при ~100°, нагревают некоторое время при ~100° для окончания р-ции, упаривают реакционную массу до объема 100 *мл*, отделяют белые кристаллы II, выход 17,5 *г*. К 10 *г* I прибавляют 14,8 *г* HgO и затем немного воды до образования пасты, нагревают при ~100° до растворения HgO, добавляют 17,7 *г* $(C_2H_5)_2Hg$, нагревают 1 час при 60° и затем при 80° до постоянного веса, выход тетраэтилртутной соли I 41 *г*. Полученные соединения в виде дустов, эмульсий или смачивающихся порошков могут применяться для защиты зеленых растений, семян или органич. материалов от грибковых заболеваний. При протравливании семян полученные соли применяют в дозе 0,4—0,8 *г* на 1 *л* зерна, а при обработке яблонь для защиты от *Venturia inaequalis* в конц-ии 0,02—0,03%. И. Мильштейн

**6Л525. Фунгицидный препарат и метод его применения.** Hodel Ernst, Gysin Hans. Verfahren und Mittel zur Pilzbekämpfung. [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 341155, 14.11.59.—Соединения общей ф-лы (I) (R = H или $CH_3$, R′ и R″ = углеводородные остатки, в которых $CH_3$-группы могут быть замещены на O или S и могут содержать галоид или $NO_2$-группы) применяют в качестве фунгицидов в виде дустов, водн. дисперсий, р-ров и аэрозолей. 2—5%-ный дуст этилового эфира 5-ацетоксихинолил-8-карбоновой к-ты (II, III к-та) применяют для дезинфекции почвы и для обработки зеленых растений. 15—20%-ный дуст II с добавкой небольшого кол-ва мочевины употребляют для сухого

R′OC—[хинолин, R, N]—OCOOR″ I

протравливания семян. Для опрыскивания зеленых растений применяют водн. суспензию из 10 ч. метилового эфира III, 82 ч. каолина или мела и 8 ч. сульфитного щелока (СЩ), водн. эмульсии из 20 ч. аллилового эфира III, 40 ч. ксилола и 30 ч. оксиэтилированных алкилфенолов или 25 ч. *н*-гексилового эфира III, 67 ч. ксилола и 8 ч. полиоксиэтиленового эфира рициноловой к-ты. 0,2—0,5%-ная суспензия из 50 ч. *n*-крезилового эфира III, 10—15 ч. СЩ, 5—10 ч. прилипателей и растекателей и 30—35 ч. наполнителей (каолина, мела или бентонита) применяется для борьбы с мучнистой росой яблонь. 50 ч. *n*-хлорфенилового эфира III с 10—20 ч. СЩ и 30—40 ч. воды перемалывают в шаровой мельнице до величины частиц < 3 μ. 0,1—0,2%-ная суспензия, полученная из этой пасты, применяется как фунгицид в плодоводстве. А. Грапов

**6Л526. Фунгициды.** Feichtinger Hans, Puschhof Siegfried. Fungicide Mittel. [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1060658, 17.12.59.—Активные в качестве фунгицидов в-ва получают хлорированием солей первичных алифатич. и алициклич. аминов. 64,6 *г* $C_8H_{17}NH_2$ в 1 *л* $CCl_4$ обрабатывают 12 *л* HCl-газа, полученную суспензию хлорируют 4 часа 14 *л* $Cl_2$ при 60° в облучении ртутной лампой и получают в виде порошка в-во состава $HCl \cdot NH_2C_8H_{13,1}Cl_{3,9}$ (I). Аналогично синтезируют (указаны в-во, кол-во $Cl_2$ в *л*, пошедшее на хлорирование 0,5 моля амина, время хлорирования

в час.): $HCl \cdot NH_2C_8H_{15}Cl_2$, 7, 2; $HCl \cdot NH_2C_{10}H_{17,4}Cl_{3,6}$, 22, 2; $HCl \cdot NH_2C_{10}H_{15,2}Cl_{5,8}$ (II), 44, 4; $HCl \cdot NH_2C_{12}H_{17,6}Cl_{7,4}$ (III), 12, 8; $HCl \cdot NH_2C_{12}H_{23,8}Cl_{1,2}$, 1,875, 1,25; $HCl \cdot NH_2$-$C_{14}H_{20,6}Cl_{8,4}$ (IV), 12, 8; $HCl \cdot NH_2C_{11}H_{10,8}Cl_{6,2}$ (V) (из аминометилтрициклодекана), 8, 16; $HCl \cdot NH_2C_9H_{15,7}Cl_{3,3}$ (VI) (из 1-амино-3,5,5-триметилгексана), 10, 6; $HCl \cdot NH_2C_{12}H_{17,5}Cl_{7,5}$ (VII) (из смеси изомеров $C_{12}H_{25}NH_2$), 10, 16; $^1/_2H_2SO_4 \cdot NH_2C_{12}H_{19,7}Cl_{5,3}$ (VIII), 12,5, 7. 100 *г* смеси 9% $C_{10}H_{21}NH_2$ + 47% $C_{12}H_{25}NH_2$ + 18% $C_{14}H_{29}NH_2$ и 26% других аминов в 1 *л* $CCl_4$ нейтрализуют HCl-газом, хлорируют 12 *л* $Cl_2$ 16 час. при облучении ртутной лампой и выделяют продукт, содержащий 53,1% Cl (продукт А). I—VIII и продукт А вызывают 50%-ное подавление роста *Alternaria tenuis* соответственно в конц-ии 0,33, 0,018, 0,009, 0,12, 0,37—0,005, 0,06 и 0,01 *ммоля/л*. II подавляет рост *Botrytis cinerea, Macrosporium sarcinaeforme* и *Sclerotinia fructicola* на 50% в конц-ии 0,004, 0,035 и 0,15 *ммоля/л* соответственно. III дает те же результаты соответственно в конц-иях 0,0023, 0,009 и 0,007 *ммоля/л*. А. Гранов

6Л527. **Азотсодержащие соединения.** Robertson Dale N. Nitrogenous compounds. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2914560, 24.11.59.—Шиффовы основания общей ф-лы $XCH{=}N(CH_2)_nCH_3$ (I), где $X = C_9H_{11}$-алкилфенил, $n = 2$ или 3, получают р-цией соответствующего ароматич. альдегида с *н*-пропил-(II) или *н*-бутиламином (III), взятыми в равномолекулярном кол-ве или небольшом избытке в присутствии несмешивающегося с водой р-рителя ($C_6H_6$, ксилол, циклогексан). Образующуюся воду отгоняют в виде азеотропа. 71,6 *г* 4-*изо*-$C_3H_7C_6H_4CHO$ и 39 *г* III в 150 *мл* $C_6H_6$ нагревают до прекращения выделения воды, р-ритель и избыток амина отгоняют и в остатке получают I ($X = 4$-*изо*-$C_3H_7C_6H_4$; $n = 3$) (Ia), $n^{25}D$ 1,5199. Аналогично из 14,8 *г* 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2CHO$ и 10 *мл* (0,1 моля) III получают I [$X = 2,4,6(CH_3)_3C_6H_2$, $n = 3$]. По той же методике получены следующие I (приведены X, *n*): 4-*изо*-$C_3H_7C_6H_4$, 2; 2,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2$, 2; 3-$C_2H_5$-4-$CH_3C_6H_3$, 2; 4-*н*-$C_3H_7C_6H_4$, 2. I активны в качестве бактерицидов, фунгицидов и гермицидов. Так, Ia в конц-ии 0,5% полностью задерживает рост *Staphylococcus aureus*. I полезны также как промежуточные продукты в синтезе стимуляторов роста, лекарственных препаратов и эмульгаторов. В. Лившиц

6Л528. **Способ получения новых производных пиримидина.** Margot Alfred, Gysin Hans. Verfahren zur Herstellung neuer Pyrimidinderivate. [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 344062, 15.03.60.—Соединения общей ф-лы $(X)C{=}NC(X){=}C(R')C(R){=}N$ (I) (R-низший алкил, R' = H, R или вместе с R' — три- или тетраметиленовый остатки и конденсированное бензольное кольцо, один из X группа $SCCl_3$, связанная с кольцом пиримидина через атом O или S, а другой галоид) образуются при р-ции I, в которых один из X = гидроксил, с хлорангидридами неорганич. к-т. К 29 ч. 2-трихлорметансульфенилмеркапто-4-метил-6-оксипиримидина (получен из $CCl_3SCl$ и 2-меркапто-4-метил-6-оксипиримидина) прибавляют 80 ч. $POCl_3$, кипятят несколько часов, выливают реакционную смесь на лед, осадок отделяют, сушат, растворяют в $CHCl_3$, от фильтрата отгоняют р-ритель, получая в остатке 2-трихлорметансульфенилмеркапто-4 - метил-6-хлорпиримидин, т. пл. 63° (из *изо*-$C_3H_7OH$). I активны в качестве фунгицидов. И. Мильштейн

6Л529. **Аминоалкилтиазолы.** Harman Marion W., D'Amico John J. Aminoalkylthiazoles. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2912357, 10.11.59.—Аминоалкилтиазолы общей ф-лы $[(RXR')_yR'']_z$ (I) (R — замещ. или незамещ. бензтиазолил-2, X = O или S, лучше S, R — алкиленовая группа, содержащая ⩽2 атомов C, R'' — аминная группа, лучше диалкиламинная, *y* и *z* = 1 или 2) образуются при взаимодействии Na-соли 2-меркаптобензтиазола (II) или соответствующего замещ. в бензольном кольце производного с хлор-замещ. аминами. К 0,5 моля I в виде 38,7%-ного водн. р-ра добавляют 0,5 моля хлоргидрата (ХГ) 2-хлор-N,N'-диметилэтиламина (III) и 0,5 моля 25%-ного водн. р-ра NaOH, нагревают 5 час. при 50—60°, охлаждают до 25°, экстрагируют 500 *мл* эфира, промывают экстракт водой, сушат, отгоняют р-ритель в вакууме 1—2 *мм* и получают 2-(2'-диметиламиноэтилтио)-бензтиазол (Ia) в виде неперегоняющегося масла. Аналогично получают бензтиазолы (перечисляются заместители, т. пл. в °C I, его ХГ и оксалата): 2-(1'-метил-2'-диметиламиноэтилтио) (Iб), —, —, —; 2-(2'-диэтиламиноэтилтио) (Iв), —, 186 (из $CH_3OH$), 140—142 (гидрат с $2H_2O$); 2-(3'-диметиламинопропилтио) (Iг), —, —, —; 5-хлор-2-(2'-диэтиламиноэтилтио) (Iд), —, 237—238 (из $CH_3OH$), 144—146 (гидрат с $1H_2O$); 6-этокси-2-(1'-метил-2'-диметиламиноэтилтио) (Iе), —, —, —; 6-этокси-2-(2'-диметиламиноэтилтио) (Iж), —, —, —; 6-этокси-2-(2'-диэтиламиноэтилтио) (Iз), —, 145—146, 68—70 (гидрат с $2H_2O$); 4-метил-2-(2'-диметиламиноэтилтио) (Iи), —, —, —; 5-хлор-2-(2'-диизопропил), 72—73, —, —; 5-хлор-2-(2'-ди-*трет*-бутиламиноэтилтио), 194—195, —, —; а также 2-N,N-диметиламиноэтилтио-6,7-дигидро-4,5-бензобензотиазол и 2-(2-диэтиламиноэтилтио)-нафто-[2,3]-тиазол (Iк). Смесь, содержащую 0,1 моля 2,2'-димеркапто-6,6'-дибензтиазола, 0,4 моля 25%-ного водн. р-ра NaOH и 0,2 моля III в 500 *мл* воды, нагревают 4 часа при 50—60°, охлаждают до 25° и отделяют осадок 2,2'-*бис*-(2'-диметиламиноэтилтио)-6,6'-дибензтиазола (Iл), т. пл. 126—128°. Аналогично получают бензтиазолы (указаны заместители, т. пл. в °C): 5-хлор-2-(1'-метил-2'-диметиламиноэтилтио) (Iм), 65—66; 5-хлор-2-(2'-морфолиноэтилтио) (Iн), 76—77; 5-хлор-2-(2'-дибутиламиноэтилтио) (Iо), 32—33; 2-(2'диметиламиноэтилтио)-6-фенил (Iп), 41—43, а также 2,2-(иминодиэтилен)-дитиобис-(бензтиазол) (Iр), 47—50. Смесь 0,2 моля 17,6%-ного р-ра II, 0,2 моля бромгидрата 2-бромэтиламина (IV) и 0,2 моля 25%-ного водн. р-ра NaOH перемешивают 24 часа при 25—30°, добавляют 200 *мл* эфира и перемешивают 30 мин., осадок отделяют и промывают водой, получают 2-(2'-аминоэтилтио)-бензтиазол, т. пл. 175—177° (из $CH_3OH$). Аналогично получают бензтиазолы; 2-(2'-аминоэтилтио) (Iс), т. пл. 173—175° (из сп.), 2-(3'-диметиламинопропилтио)-5-хлор (Iт) и 6-этокси-3-(3'-диметиламинопропилтио) (Iу). 0,4 моля 2-оксибензтиазола (V) растворяют в 500 *мл* воды, содержащей 0,8 моля 25%-ного водн. р-ра NaOH и 0,4 моля 2-хлор-N,N-диэтиламина, нагревают 18 час. при 70—80°, удаляют воду при 60°, фильтрат выдерживают 3 час. при 80—90°/1—2 *мм* и получают 2-(2'-диметиламиноэтокси)-бензтиазол (Iф) в виде масла. 0,2 моля V растворяют в 250 *мл* спирта SD-1, содержащего 0,4 моля 85%-ного водн. р-ра KOH, 40 *мл* воды, 0,2 моля ХГ γ-диметиламинопропилхлорида, нагревают 24 часа при 75—80°, охлаждают до 25° и добавляют 500 *мл* воды, перемешивают 30 мин., экстрагируют $CHCl_3$, экстракт промывают водой и сушат, после отгонки р-рителя в вакууме при 80—90° получают 2-(3'-диметиламинопропилокси)-бентиазол (Iх). Аналогично при нагревании реакционной смеси в течение 5—6 час. при 50—60° в присутствии водн. р-ра NaOH получают бензтиазолы: 2-(3'-аминопропил), т. пл. 135°, 6-этокси-(2-дибутиламиноэтилтио) (Iц) и 2-(3'-аминопропилтио-6-этокси) (Iч). Смесь 0,2 моля 2-меркаптобензтиазола в 200 ч. воды и 0,4 моля 25%-ного водн. р-ра NaOH и 0,2 моля IV нагревают 24 часа при 70—80°, охлаждают до ~20°, добавляют 300 *мл* эфира, перемешивают 30 мин. и отделяют осадок, промывают водой и сушат, получают 6-этокси-2-(2'-аминоэтилтио)-бензтиазол, т. пл. 138—140°. Полученные соединения обладают гермицидной и фунгицидной активностью. Iа—к, Iм—л, Iт—у и Iх—ц подавляют развитие спор *Puccinia rubigo-vera-tritici* в конц-ии 0,1—0,5%. При испытании активности синтезированных соединений

получены следующие результаты (перечисляются I, микроорганизмы, развитие которого подавляется): л, *Stemphylium sarcinaeforme, Monilina fructicola*; р, *S. solani, Fusarium lycopersici*; с, *M. fructicola*; ф, *S. solani, F. lycopersici*; ч, *S. sarcinaeforme, M. fructicola*. И. М.

6Л530. **Биологически активные составы, содержащие дигидрооксазолоны.** Hackmann Johannes Thomas, Haken Pieter Ten. Biologically active compositions containing dihydro-oxazolones. [«Shell» Research Ltd]. Англ. пат. 818186, 12.08.59.—В патентуемых составах активными в-вами служат производные дигидрооксазолона общей ф-лы (I), где R и $R^1$ — углеводородный или гетероциклич. остаток (который может быть дополнительно замещен атомами Cl, Br или $NO_2$-группой); $R^2 = H$ или углеводородный остаток; группировка $R^1R^2C$ может представлять собой часть циклич. углеводорода или гетероциклич. структуры. I синтезируют путем конденсации кетонов типа $R^1R^2CO$ с ацилгликоколем в присутствии уксусного ангидрида и безводн. $CH_3COONa$, как для 2-метил-4-бензилиденоксазолона-5 (**Ia**). В зависимости от R, $R^1$

$$\begin{array}{l} R^1R^2C{=}C\text{——}N \\ \qquad\;\; | \qquad\quad \| \quad \text{I} \\ \quad O{=}C{-}O{-}CR \end{array}$$

и $R^2$ изменяется не только активность I, но и сам характер действия. Так **Ia**, 2-метил-4-(2′-нитробензилиден)-оксазолон-5 (**Iб**) и 2-(2′-фурил)-4-(2′-фурфурилиден)-оксазолон-5 применяют в качестве фунгицидов. В частности, при опрыскивании томатов, зараженных *Phytophthora infestans*, эти в-ва в 0,15%-ных р-рах действовали сильнее, чем хлорокись меди в 0,5%-ном р-ре, и почти столь же эффективно, как цинеб. При лабор. испытаниях Ia был, однако, неактивен по отношению к *Alternaria brassicicola*, тогда как для **Ia** и **Iб** $LD_{95}$ составляет соответственно 1,25 и 5 *мг/л*. С другой стороны, 2-фенил-4-(2′-фурфурилиден)-оксазолон-5 стимулирует прорастание спор грибков в большей степени, чем аскорбиновая к-та. 2-фенил-4-(α-нафтилметилен)-оксазолон-5 и 2-фенил-4-(9-антрилметилен)-оксазолон-5, неактивные как фунгициды, применяются в качестве предвсходовых гербицидов избирательного действия; первый из них эффективен против овсюга (уменьшает вес всходов на 90%), но мало повреждает горчицу (соответственно на 33%), тогда как второй эффективен против горчицы и льна (уменьшение веса всходов на 96 и 67%), по совершенно неактивен по отношению к овсу. 2-фенил-4-(фталидилиден)-оксазолон-5 применяют для борьбы с вирусными болезнями растений; по своей активности он примерно равен нитрозонафтолу. Г. Швиндлерман

6Л531. **Препарат и метод борьбы с микроорганизмами.** Zakheim Murray. Method and composition for pest control. [Pennsalt Chemical Corp.]. Пат. США 2914441, 24.11.59.—Для уничтожения различных форм водообитающих организмов, подводных и надводных, к пленкообразующим материалам и разбавителям прибавляют пестициды (2,4-Д, $CuSO_4$, пентахлорфенолят Ca, ротенон и др.). В качестве пленкообразователей применяют стеараты Zn, Al, Ca и Mg, которые диспергируются по поверхности воды, образуя тонкую, ровную пленку. Если нужно уничтожить подводные организмы, используются смачиватели (напр., Attaclay), способствующие погружению биоцида в воду. Могут применяться как жидкие, так и твердые пестициды. Составы обычно представляют собой порошки, содержащие ⩾2% пестицида от веса твердого носителя, 5—10% нерастворимых солей алкиларилсульфонатов, а также тонкоизмельченное поверхностноактивное в-во анионного типа (Na-соли алкиларилсульфокислот, алкилариловые эфиры Na-изэтионата, Na-соль диизобутилсульфосукцината и др.). В. Лившиц

6Л532. **Сополимеры низших алкилвиниловых эфиров и малеинового ангидрида для растворения пестицидов.** Robinson Gerald. Vinyl lower alkyl ethe- maleic anhydride copolymer as a pesticide solubilize [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 287236 3.02.59.—Для повышения растворимости в полярны р-рителях фунгицидных и бактерицидных соединени применяемых в виде аэрозолей, предложены р-ры алифатич. спирте (из 2—4 атомов С) алкиловых эфиров (алкил из 1—4 атомов С) сополимеров винилалкиловых эфиров (алкил из 1—4 атомов С) и малеинового ангидрида (I), в которых 35—50% кислотны групп превращены в эфирные. 100 *г* 10%-ного спирт р-ра этилового эфира сополимера винилметилового эфира и I (II сополимер) (pH ~6,5 достигают добавлением триэтиламина) добавляют к 2,5 *г* N-трихлорметилтиотетрагидрофталимида, нагревают 20 мин при 80° и получают устойчивый светлый р-р II, из которого можно приготовить нужный аэрозоль. 15%-ный р-р частичного *н*-бутилового эфира **II**, полученного и 15 *г* **II** и 100 *г* *н*-бутилового спирта кипячением 45 мин и последующим добавлением $CH_3ONa$ до pH 6,5, добавляют к 2 *г* $C_6H_5HgCl$ и нагревают 30 мин. на водяной бане, получают устойчивый р-р, который можно применять в аэрозолях. Г. Молдованска

6Л533. **Производные 2,2′-окси-*бис*-(*п*-фениленметилен)-*бис*-(2-тиопсевдомочевины).** Trapp Walter B 2,2′-oxybis-(*p*-phenylenemethylene)-*bis* - (2-thiopseudourea) compounds. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2906773, 29.09.59.—В качестве паразитицидов, гербицидов и бактерицидов активна 2,2′-окси-*бис*-(*п*-фениленметилен)-*бис*-(2-тиопсевдомочевина) $[NH{=}C(NH_2)SCH_2C_6H_4\text{-}n]_2O$ (I) и ее соли. Дихлоргидрат I (**II**) получают взаимодействием тиопсевдомочевины с *бис*-(с-хлор-*п*-толиловым) эфиром при 70—90° в присутствии инертного р-рителя. 1335 *г* $(n\text{-}ClCH_2C_6H_4)_2O$ в 2250 *мл* *изо*-$C_3H_7OH$ и 500 *мл* *трет*-$C_4H_9OH$ нагревают до 78°, фильтруют, фильтрат прибавляют к 875 *г* $(NH_2)_2C(S)$ в 750 *мл* воды и 1500 *мл* *изо*-$C_3H_7OH$ при т-ре кипения *изо*-$C_3H_7OH$ и получают **II**, т. пл. 234—235° (разл.). Соли других к-т и I получают прибавлением эквивалентного кол-ва щел. соли соответствующей к-ты к р-ру **II** в инертном р-рителе. К 500 *мл* водн. р-ра 29,2 *г* **II** порциями прибавляют 500 *мл* водн. р-ра 28 *г* Na-соли 3-(3-циклогексенил)-2-цианакриловой к-ты, смесь фильтруют и получают *бис*-3-(3-циклогексенил)-2-цианакрилат I, т. пл. 134,5—135,5° (из сп.). Аналогично получены соли I и следующих к-т [указана т. пл. в °С (разл.)]: $CH_3COOH$, 169—169,5; $ClCH_2COOH$, 167,5—169,5; $CH_3OCH_2COOH$, 119—120; $(COOH)_2$, 193—194; $(CH_2COOH)_2$, 108—111; $(CH_2CH_2COOH)_2$, 137—141; салициловая, 156—157; антраниловая, 161—164; *о*-формилбензойная, 100—104; *о*-окси-β-фенилпропионовая, 156—158; бензойная, 174—176; α-этилкоричная, 158—160; $HNO_3$, 145—150; коричная, 176—177. **II** в конц-ии 29 *г/л* вызывает 100%-ную смертность *Musca domestica* и *Aphis fabae*. В. Лившиц

6Л534. **Галоидзамещенные карбанилиды и их использование в качестве гербицидов.** Beaver David J., Stoffel Paul J., Hamm Philip C. Halogen substituted carboxanilides. [Mansanto Chemical Co.]. Пат. США 2913322, 17.11.59.—Для борьбы с широколиственными сорняками и травами в посевах кукурузы применяют N-(морфолинокарбонил)-3,4-дихлоранилин (I) или N-(морфолинотиокарбонил)-3,4-дихлоранилин (II), получаемые взаимодействием морфолина (III) с соответствующим изоцианатом. 4,4 *г* **III** смешивают при ~20° с 9,4 *г* 3,4-$Cl_2C_6H_3NCO$ и 36 *г* эфира, смесь перемешивают 2 часа, фильтруют, осадок промывают водой, сушат и получают 12,4 *г* **I**, т. пл. 157,1—157,8° (из сп.). Аналогично из **III** и 3,4-$Cl_2C_6H_4NCS$ в спирт. р-ре получают **II**, т. пл. 197—198,1°. **I** и **II** в конц-ии 0,05% сильно повреждают травянистые и широколиственные сорняки, не действуя на кукурузу. В. Л.

6Л535. **Новые арилоксиалифатические соединения.** Heywood Basil Jason, Leeds William Ge-

**o r g e**. Improvements in or relating to aroxyaliphatic compounds. [May & Baker Ltd]. Англ. пат. 827372, 3.02.60.—В качестве гербицидов активны соединения общей ф-лы 2-X-4-Cl-5-$YC_6H_2OROH$ **(I)** (X = H, Cl или $CH_3$, Y = H или Cl, R = $C_4$-алкилен или алкенилен, лучше тетраметилен), а также их **эфиры с органич. и** неорганич. к-тами ($CH_3COOH$, $H_2SO_4$). **I** получают гидролизом эфиров I и органич. к-т или восстановлением γ-(арилокси)-масляной к-ты или ее эфира $LiAlH_4$. 47 *г* KOH добавляют в р-р 4-хлор-2-метилфенола **(II)** в $CH_3OH$ (107 *г* в 350 *мл* $CH_3OH$) и полученный р-р прибавляют к 650 *г* $Br(CH_2)_4Br$ в 570 *мл* $CH_3OH$, смесь кипятят 3 часа и выделяют 4-Cl-2-$CH_3$-$C_6H_3O(CH_2)_4Br$ **(III)**, т. кип. 193—197°/16 *мм*. Аналогично получают 2,4-$Cl_2C_6H_3O(CH_2)_4Br$, т. кип. 178—182°/10 *мм*, и 2,4,5-$Cl_3$-$C_6H_2O(CH_2)_4Br$, т. кип. 150—155°/0,04 *мм*. 138 *г* **III** растворяют в равном объеме лед. $CH_3COOH$, добавляют такое же кол-во безводн. $CH_3COOK$ и смесь кипятят 16 час., $CH_3COOH$ отгоняют на паровой бане в вакууме и получают 2-$CH_3$-4$ClC_6H_3O(CH_2)_4OC(O)CH_3$ **(IV)**, т. кип. 147—149°/1 *мм*. Аналогично получены 2,4-$Cl_2C_6H_3O(CH_2)_4OC(O)CH_3$ **(V)**, т. кип. 143—145°/0,05 *мм*, и 2,4,5-$Cl_3C_6H_2O(CH_2)_4OC(O)CH_3$, т. пл. 64—65° (из петр. эф.). 49 *г* **IV** кипятят 45 мин. с 32 *г* KOH в 100 *мл* $CH_3OH$ и 200 *мл* воды, $CH_3OH$ удаляют упариванием и обычной обработкой, получают I [X = $CH_3$, Y = H, R = $=(CH_2)_4$] **(Ia)**, т. кип. 127—129°/0,1 *мм*. Аналогично получают I (указаны X, Y, R, т. кип. в °С/*мм*): Cl, H, $(CH_2)_4$ **(Iб)**, 136—139/0,2; Cl, Cl, $(CH_2)_4$ **(Iв)**, 159—161/1. Р-р 14 *г* $C_6H_5COCl$ в 20 *мл* $CCl_4$ прибавляют за 15 мин. при перемешивании к смеси из 23,5 *г* **Iб**, 8,5 *г* $C_5H_5N$ и 30 *мл* $CCl_4$, после окончания прибавления смесь кипятят 30 мин., охлаждают, обрабатывают водой и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают разб. HCl (к-той), водой, сушат над $MgSO_4$ и выделяют с выходом 75% 2,4-$Cl_2C_6H_3O(CH_2)_4OC(O)C_6H_5$, т. кип. 178—180°/0,1 *мм*. 12,5 *г* $ClSO_3H$ в 25 *мл* $Cl_2C=CHCl$ **(VI)** прибавляют к р-ру 23,5 *г* **V** в 100 *мл* **VI** при охлаждении до 0—5°, смесь перемешивают при 10° 2 часа, добавляют 50 *мл* 2 н. р-ра $Na_2CO_3$, затем 150 *мл* воды и доводят pH водн. слоя до 7 прибавлением $Na_2CO_3$, экстрагируют эфиром, экстракт концентрируют при 40°/15 *мм* и получают 2,4-$Cl_2C_6H_3O(CH_2)_4OSO_3Na$, выход 41%, т. пл. 217° (разл.). 23,5 *г* 2,4,5-$Cl_3C_6H_2OCH(CH_3)(CH_2)_2COOH$ (получена из γ-валеролактона и 2,4,5-$Cl_3C_6H_2ONa$) в 50 *мл* сухого эфира прибавляют за 15 мин. к суспензии 3,8 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира, смесь перемешивают еще 30 мин. и обычной обработкой выделяют с выходом 84% 2,4,5-$Cl_3C_6H_2OCH(CH_3)(CH_2)_3OH$, т. кип. 132—135°/0,1 *мм*. 49 *г* 2,4-дихлорфенола и 139 *г* 1,4-дихлорбутина-2 прибавляют к р-ру $CH_3ONa$ (из 7 *г* Na и 150 *мл* сухого $CH_3OH$), смесь выдерживают 4 дня при ~20°, добавляют 0,5 *л* воды, экстрагируют эфиром, эфирные экстракты обрабатывают как обычно и получают 1-Cl-4-(2′,4′-дихлорфенокси)-бутин-2 **(VII)**, т. кип. 135°/0,25 *мм*, т. пл. 38°. Смесь 12,5 *г* **VII**, 10 *г* безводн. $CH_3$-COOK и 40 *мл* лед. $CH_3COOH$ кипятят 25 час., охлаждают и фильтруют, фильтрат концентрируют на паровой бане и обычной обработкой получают 2,4-$Cl_2C_6H_3O$-$CH_2C\equiv CCH_2OC(O)CH_3$ **(VIII)**, т. пл. 51—52° (из петр. эф.). К 10 *г* неочищ. **VIII** в 30 *мл* $CH_3OH$ прибавляют р-р 2,5 *г* KOH в 4 *мл* воды, смесь выдерживают 48 час. при 20°, добавляют воды, $CH_3OH$ отгоняют в вакууме (т-ра ⩽ 40°), оставшееся масло экстрагируют эфиром и из экстрактов выделяют 4,7 *г* **I** (X = Cl, Y = H, R = $=CH_2C\equiv CCH_2$) **(Iг)**, т. кип. 148—152°/0,4 *мм*, т. пл. 53—54°. 23,1 *г* **Iг** в 230 *мл* $CH_3OH$ гидрируют со скелетным Ni до присоединения 1 моля $H_2$ на 1 моль **Iг**, катализатор отфильтровывают, фильтрат разбавляют водой, $CH_3OH$ отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют эфиром и выделяют 18 *г* **I** (X = Cl, Y = H, R = $CH_2$-$CH=CHCH_2$) **(Iд)**, т. кип. 134—136°/0,25 *мм*. 3,5-динитробензоат **Iд** (т. пл. 114—115°) дает депрессию в смешанной пробе плавления с 3,5-динитробензоатами **Iг** (т. пл. 114—115° и **Iб** (т. пл. 113—114°). В дозе 2,24 *кг/га* **V и Iв** вызывали сильное искривление растений мокрицы и курослепа. **Iа—б и IV** в дозе 2,24 *кг/га* не влияли на прорастание семян льна, моркови и бобовых растений. В дозе 1,12 *кг/га* **Iа—б** и **IV** на 4—40% повышали урожай льна и моркови. В. Л.

**6Л536. Гербицид.** **F i s c h e r A d o l f.** Unkrautbekämpfungsmittel. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1057382, 12.11.59.—Гербицидные препараты содержат соли хлорированных алифатич., феноксиалифатич. и ароматич. к-т с третичными алифатич. или алициклич. аминами. Напр., додецилгексаметилиминовая соль 2М-4ХП, смесь диметилоктиламиновых солей 2М-4ХП и 2,3,5,6-тетрахлорбензойной к-ты, а также децилпирролидиновые соли $CH_3CCl_2COOH$ и $CH_3CH_2CCl_2$-COOH превосходят по гербицидному действию Na-соли соответствующих к-т при равных нормах расхода. А. Грапов

**6Л537. Новые α-(галоидфенокси)-пропионовые кислоты и гербицидные препараты, содержащие их.** **S t e v e n s o n H e r b e r t A u b r e y, B r o o k e s R o b e r t F r e d e r i c k, L u s h G e r a l d B e r t r a m.** New alpha-(halophenoxy)-propionic acids and herbicidal compositions thereof. [Boots Pure Drug Co. Ltd]. Англ. пат. 826995, 27.01.60.—В качестве гербицидов активны в-ва общей ф-лы $ROCH(CH_3)COOH$ **(Ia—в**, где **а** R = 3,4-дихлор-5-метилфенил, **б** R = 3,4,5-трихлорфенил, **в** R = 4-бром-3,5-диметилфенил), а также соли и эфиры этих к-т. **I** получают конденсацией соответствующего фенола или его соли с эфиром α-галоидпропионовой к-ты. 20,1 *г* 4-бром-3,5-диметилфенола, 15 *г* $K_2CO_3$, 18,1 *г* этил-α-бромпропионата и 100 *мл* ацетона кипятят 3 часа, ацетон отгоняют и остаток кипятят с 70 *мл* 2,5 н. NaOH до получения прозрачного р-ра, из которого подкислением выделяют **Iв**, т. пл. 151,5—152,5° (из $C_2H_4Cl_2$-петр. эф.). Аналогично получают **Ia**, т. пл. 138,5—140°, **и Iб**, т. пл. 136—137°. **I** применяют в виде водн. р-ров, дисперсий и эмульсий для борьбы с *Chenopodium album*, *Stellaria media*, *Sinapis arvensis* и особенно с *Avena fatua* и *Avena ludoviciana*. В. Лившиц

**6Л538. Гербицидный препарат.** **M o r r i s F r a n c i s N o r m a n.** Improvements in herbicidal compositions. [Leek Chemicals Ltd]. Англ. пат. 841735, 20.07.60.—К 34 *г* 2-метил-4-хлорфенокси-α-пропионовой к-ты **(I)** при 60—80° и перемешивании добавляют 66 *г* 4,2%-ного водн. $NH_3$, р-р выпаривают 1 час при pH смеси 8—9 (устанавливается водн. р-ром $NH_3$), затем охлаждают несколько часов и сушат. Полученная $NH_4$-соль **I** (мекопроп) обладает сильным гербицидным свойством и применяется в посевах пшеницы против липушника, вьюнка полевого и некоторых пастбищных сорняков. В смеси с 2,3,6-трихлорбензойной к-той новый гербицид используют против ромашки (*Matricaria* sp.), *Polygonum persicaria* и *P. aviculare*. А. Рышка

6Л539. **Метод уничтожения растительности.** **D ' A m i c o J o h n J.** Method of destroying vegetation. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2914392, 24.11.59.—Для получения активных в качестве гербицидов 5-хлор-N-алкил (или арил)-2-бензтиазолсульфенамидов **(I)**, в кислотоустойчивый реактор загружают 50,4 *г* 5-хлор-2-меркаптобензтиазола **(II)**, 170 *г* воды и 40 *г* 25%-ного водн. р-ра NaOH. К смеси при перемешивании добавляют 99 *г* циклогексиламина, 49,7 *г* 25%-ной $H_2SO_4$ (т-ра смеси 30—35°) и при 35—40° 30 *г* NaOCl в 200 *мл* воды. Перемешивание продолжают 30 мин., избыток окислителя нейтрализуют добавлением 1 *г* $Na_2SO_3$ и в осадке получают 5-хлор-N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид **(Ia)**, т. пл. 93—94°. Аналогично из 46 *г* 2,2′-дитиобис-(5-хлорбензотиазола) и 101,2 *г* (*изо*-$C_3H_7)_2$-NH получают соответствующий диизопропиламид **(Iб)**, т. пл. 61°. К смеси из 50,4 *г* **II**, 80 *г* 25%-ного р-ра NaOH, 147,8 *г* *изо*-$C_3H_7NH_2$ и 1 *л* воды прибавляют за 2 часа при перемешивании 64 *г* $J_2$ в 850 *г* воды, содержащей 69 *г* KJ, перемешивание продолжают еще

1 час, смесь охлаждают до 10° и выделяют из нее 5-хлор-N-изопропил-2-бензтиазолилсульфенамид (Iв), т. пл. 65—66°. I применяют в качестве гербицидов (предпочтительно предвсходовых) в дозе 28—56 *кг/га*. Iа в конц-ии 1% повреждает кукурузу, не оказывая влияния на бобовые растения. Iб в конц-ии 0,3% сильно повреждал кукурузу и бобы, а в конц-ии 1% уничтожал кукурузу. Iв (1%) вызывал 80%-ную дефолиацию бобовых растений и сильное повреждение широколиственных растений. В. Лившиц

6Л540. **Пропил-N,N-диэтилтиолкарбамат и его применение в качестве гербицида.** Tilles Harry, Lindquist August B. Propyl-N,N-diethylthiolcarbamate and use as herbicide. [Stauffer Chemical Co.]. Пат. США 2913326, 17.11.59.—Пропил-N,N-диэтилтиолкарбамат (I) получают р-цией пропилмеркаптида Na (II) с диэтилкарбамилхлоридом (III). К дисперсии 23 *г* Na (размер частиц 5—200 μ) в ксилоле с добавлением олеиновой к-ты в качестве стабилизирующего агента в реакторе, предварительно продутом аргоном (или $N_2$), постепенно при 25—36° (за 30 мин.) прибавляют р-р 85 *г* $CH_3CH_2CH_2SH$ в 86 *г* ксилола. Смесь нагревают до кипения, после чего нагрев прекращают и к кипящей смеси прибавляют за 17 мин. 135,6 *г* III. Затем смесь кипятят еще 3 часа, охлаждают, NaCl отфильтровывают, р-ритель удаляют в вакууме, остаток перегоняют и получают с выходом 87,5% I, т. кип. 112,2—116,6°/18 *мм*, $n^{25,6}D$ 1,4788. I применяют в качестве предвсходового гербицида в дозе 0,56—22,4 *кг/га*. Через 16 дней после предвсходовой обработки посевов кукурузы I в дозах 1,12—11,2 *кг/га* наблюдалась гибель ржи, овсюга и крапивы, а кукуруза не повреждалась. В. Лившиц

6Л541. **Органические комплексы ртути.** Heininger Samuel Allen. Organic complexes of mercury. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2913470, 17.11.59.—Твердые комплексы общей ф-лы $Hg(RNHCH_2CH_2CN)_2$ (R = $C_6$—$C_{12}$-арил), активные в качестве предвсходовых гербицидов, бактерицидов и стабилизаторов каучука, получают р-цией ариламинов с $CH_2{=}CHCN$ (I) и неорганич. солью Hg. Так, смесь из 186 *г* $C_6H_5NH_2$, 106 *г* I и 10,2 *г* $CH_3COOHg$ (II) кипятят 165 мин. и после добавления 5 *г* II еще 15 мин., смесь оставляют на несколько дней и получают с выходом 92,5% $Hg(C_6H_5NHCH_2CH_2CN)_2$ (III), т. пл. 208—210° (из сп.). В конц-ии 0,00001 *г/мл* III задерживает рост *M. pyogenes* var. *aureus*, а при дозе 28 *кг/га* задерживает прорастание семян лисохвоста и костра ржаного, не оказывая при этом влияния на прорастание семян редиса, сахарной свеклы и хлопчатника. В. Лившиц

6Л542. **Применение комплекса *бис*-(2-метил-5-этилпиридина) и двухлористой меди в качестве гербицида.** Cameron Margaret D. Herbicidal method and composition employing bis(2-methyl-5-ethylpyridine) copper (II) chloride. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2913323, 17.11.59.—Комплексное соединение *бис*-(2-метил-5-этилпиридина) с двухлористой медью (комплекс А), активное в качестве контактного гербицида, получают растворением $CuCl_2$ в пиридиновом соединении при нагревании. 17 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 50 *мл* горячего 2-метил-5-этилпиридина, осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают и сухой остаток присоединяют к осадку, из которого после перекристаллизации из водн. $C_2H_5OH$ получают 21 *г* комплекса А, 0,2%-ный р-р которого полностью уничтожал все широколиственные растения, за исключением хлопчатника. Комплекс А применяют также в качестве пигмента, питательного в-ва и фунгицида. Так, 0,01—0,1%-ные р-ры комплекса полностью защищают томаты от *Fusarium oxysporum* f. *lycopersici*; в более низких конц-иях комплекса А защищает томаты и огурцы от *Stemphyllium solani* и *Colletotrichum lagenarium*, а в конц-ии 5% защищает пшеницу от *Puccinia rubigo-vera tritici*. В. Лившиц

---

**См. также:** Инсектициды: синтез 6Ж167; произ-во 6Л187, 6Л194, 6Л197. Бактерициды и фунгициды: синтез 6Ж109, 6Ж141, 6Ж152; произ-во 6Л72, 6Л111; защита древесины 6М15—6М20, 6М32. Регуляторы роста: синтез 6Ж110; содержание в растениях 6С695, 6С696, 6С700; действие 6С692—6С694, 6С699, 6С702, 6С703

## ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

6Л543. **Замечания по поводу статьи А. Л. Карповой о физико-химическом методе анализа активных примесей желатины.** Зимкин Е. А.— **Дополнительные соображения о природе фотографической активности желатины.** Карпова А. Л., Чибисов К. В. «Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.», 1960, **5**, № 4, 299—308.—Дискуссионные статьи см. РЖХим, 1959, № 20, 72513.

6Л544. **Светочувствительные материалы для фотографической репродукции.** Miyamoto G. «Сясин когё, Photogr. Inds», 1960, **16**, № 5, 86—89 (японск.)

6Л545. **Светочувствительные материалы и некоторые вопросы изготовления негатива.** Nakamura T. Sensitized material and development some problems about negative making. «Сясин когё, Photogr. Inds», 1960, **16**, № 3, 30—33 (японск.)

6Л546. **Зависимость фотометрического эквивалента от среднего размера непроявленных эмульсионных зерен.** Пясецкая О. В., Вендровский К. В. «Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.», 1960, **5**, № 5, 368—369

6Л547. **Зернистость фотографических изображений.** Romer Witold. Ziarnistość obrazów fotograficznych. «Chem. stosow.», 1960, **4**, № 2, 183—230 (польск.; рез. русск., англ.).—Обзор. Библ. 51 назв.

6Л548. **О влиянии грунта и толщины эмульсионного слоя на ореол и разрешающую способность фотоматериалов.** Новиков И. А. «Техника кино и телевидения», 1960, № 8, 69—70

6Л549. **О применении в промышленности кинопленок с дубителем в слое.** Заборский Б. А., Тихонович С. Е., Леви С. М. «Техника кино и телевидения», 1960, № 11, 44—46.—Описаны результаты исследования влияния дубления αβ-дихлорформилакриловой (мукохлорной) к-ты на физ.-мех. и фотографич. свойства светочувствительных слоев. В. Чельцов

6Л550. **Определение практической светочувствительности черно-белых пленок, проявляемых с обращением.** Модестов Б. Н. «Техника кино и телевидения», 1960, № 11, 47—52

6Л551. **Исследование обработки кинопленки в струях растворов.** Блюмберг И. Б., Иванова В. Г., Карпова Л. И., Новацкая Т. А., Новиков Г. Г. «Техника кино и телевидения», 1960, № 11, 14—19.—Изложены результаты исследования проявления, фиксирования и промывки кинопленки в струях обрабатывающих р-ров. Отмечена необходимость охлаждения р-ров и герметизации душевой камеры для предотвращения окисления проявителя. В. Чельцов

6Л552. **Репродуцирование.** Яно Тэцуо. «Кагаку, Chemistry» (Japan), 1960, **15**, № 4, 298—303 (японск.)

6Л553. **Химия фотографических процессов проявления и фиксирования.** Кикути Синъити. «Кагаку, Chemistry» (Japan), 1960, **15**, № 4, 275—280 (японск.)

6Л554. **Характеристика цветных пленок негативных и с обращением.** Sasai A. Features of color negative and color reversal films. «Сясин когё, Photogr. Inds», 1960, **16**, № 6, 47—50 (японск.)

6Л555. **Светочувствительные материалы для цветной фотографии и процесс проявления эктахром.** Hosono M. «Сясин когё, Photogr. Inds», 1960, **16**, № 3, 34—35 (японск.)

**6Л556. Цветная фотография.** Ф у р у я И т и я. «Кагаку, Chemistry» (Japan), 1960, **15**, № 4, 280—290 (японск.).—Изложена история цветной фотографии, описан механизм р-ций цветного проявления и приведена сравнительная характеристика различных процессов цветной фотографии на трехслойных фотографич. материалах. Библ. 62 нзв. В. Чельцов

**6Л557. Проявление цианотипных отпечатков электролизом.** T a k e s h i t a H i r o s h i, K u b o K e i j i. «Рикагаку кэнкюсё хококу, Repts Inst. Phys. and Chem. Res.», 1959, 35, № 6, 424—425 (японск.).—Цианотипную светокопировальную бумагу, покрытую водн. р-ром феррицианида калия и щавелевокислой соли аммония и железа, проявляют электролизом. Установлено, что этот процесс дает более высокий контраст, чем получаемый при обычном проявлении 2—3%-ным р-ром бихромата калия. Т. Ткаченко

**6Л558. Электрофотография.** О б а С э й и т и. «Кагаку, Chemistry (Japan)», 1960, **15**, № 4, 290—298 (японск.).—Обзор. Библ. 69 назв.

**6Л559. Электрические свойства электрофотографических слоев из аморфного селена и окиси цинка.** Г р е н и ш и н С. Г., П о д в и г а л к и н П. М. В сб. «Электрофотогр. и магнитография», Вильнюс, 1959, 251—259 (рез. лит.)

**6Л560. Некоторые свойства электрофотографических слоев.** В и ш а к а с Ю. К., Ж и л е в и ч И. И., З и б у ц Ю. А, Н ю н ь к о Л. И., П л а в и н а И. З. В сб. «Электрофотогр. и магнитография». Вильнюс, 1959, 211—219 (рез. лит.)

**6Л561. Электролитическая электрофотография.** М и ц у К э н ъ ю т и. «Дэнси когё, Electronician», 1959, 8, № 12, 1075—1080 (японск.)

**6Л562. Фотопроводящие материалы, применяемые в электрофотографии.** В а д а М а с а н о б у. «Дэнси когё, Electronician», 1959, 8, № 12, 1068—1074 (японск.).—Обзорная статья. Библ. 35 назв.

---

**6Л563. Мероцианины и содержащие их фотографические эмульсии.** B r o o k e r L e s l i e G. S., W h i t e F r a n k L. Merocyanine sensitizing dyes and photographic emulsions containing them. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2882159, 14.04.59.—Мероцианины ф-лы **(I)** (где R — алкил с 1—4 атомами C; D — атомы кольца циклопентана или циклогексана; Q — неметаллич. атомы кольца индандиона или 5- или 6-членного гетероциклич. кольца; Z — неметаллич. атом, замыкающий 5- или 6-членное гетероциклич. кольцо; *d* и *n* = 1 или 2) получают конденсацией четвертичных солей 2-алкил- или арилмеркапто- или 2-β-ациланилиновинильных производных азотистых гетероциклич. оснований с в-вами ф-лы (II) в инертном р-рителе в присутствии основания. II получают конденсацией циклопентанонов или циклогексанонов ф-лы **(III)** с кето-

$$\overbrace{RN-(CH{=}CH)_{n-1}C}^{Z}{=}(CHCH)_{d-1}{=}\overset{D\cdots CH_2}{C-C}{=}\overbrace{C-CO}^{Q} \qquad I$$

$$D\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C{=}\overbrace{C-CO}^{Q} \qquad II \qquad\qquad D\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CO \qquad III$$

метиленовыми соединениями в присутствии оснований в инертном р-рителе или в $CH_3COOH$ в присутствии $CH_3COONa$ (см. пат. США 2213986). Описано получение II [$D = CH_2CH_2$, $Q = SC(S)NC_2H_5$] **(IIa)**. 32,2 *г* 3-этилроданина, 33,6 *г* (100% избытка) циклопентанона, 30 *мл* $C_2H_5OH$ и 2 *мл* $C_5H_5N$ нагревают 75 мин., осаждают водой, после 2-кратной кристаллизации из $CH_3OH$ выход IIa 89%, т. пл. 100,5—101,5°. Аналогично получают циклопентилиденовые производные кетометиленовых соединений (приведены кетометиленовые соединения, выход в %, т. пл. в °C): 1,3-диэтилбарбитуровая к-та (IV), 50, 74—75; 1,3-диэтилтиобарбитуровая к-та **(V)**, 72, 88,5—90; 1,3-ди-(β-метоксиэтил)-барбитуровая к-та (VI), —, 60—62; 3-фенилизоксазолон (VII), 22, 158—159; 1-фенил-3-метилпиразолон-5 **(VIII)**, 41, 124—125; 1,1-диокись тионафтенона-3 (IX), 43, 192—193; 1-фенил-3-этилимидазолидинтион-2-он-4 **(X)**, 63, 126—127; 1,3-диэтил-5-циклогексилиденбарбитуровая к-та, 23, 230—232,; 3-этил-5-циклогексилидентиазолидинтион-2-он-4 (XI), 72, 93—94. Описаны I (приведены R, Z, D, Q, *n*, *d*, условия получения, выход в %, т. пл. в °C, граница и максимум сенсибилизации в *мμ*): $CH_3$, S, $CH_2$-$CH_2$, $SC(S)NC_2H_5$, 4,2 [5,68 *г* **IIa**, 9,18 *г* метил-*n*-толуолсульфоната 2-метилмеркаптобензтиазола **(XII)**, 100 *мл* абс. $C_2H_5OH$, 2,75 *г* триэтиламина (ТЭА) кипятят 30 мин., разбавляют водой, охлаждают, фильтруют, 2-кратно переосаждают $CH_3OH$ из $C_5H_5N$], 51, 220—221 (разл.), 630, 570; $C_2H_5$, S, $CH_2CH_2CH_2$, $SC(S)NC_2H_5$, 6,2 [из 8,02 *г* **XI**, 13,3 *г* этилэтилсульфата 2-этилмеркапто-β-нафтотиазола **(XIII)** в 35 *мл* абс. $C_2H_5OH$ с 3,54 *г* ТЭА], 18, 189—191 (разл.), 610, —; $C_2H_5$, S, $CH_2CH_2$, $C(CH_3){=}N{-}NC_6H_5$, 4,2 (из 3,09 *г* **VIII**, 4,36 *г* этилэтилсульфата 2-этилмеркаптобензтиазола в 10 *мл* абс. $C_2H_5OH$ с 1,38 *г* ТЭА). 38, 212—213 (разл.), —, —; $C_2H_5$, S, $CH_2CH_2$, $N(C_6H_5)C(S)NC_2H_5$, 4, 2 (из 7,16 *г* **X**, 9,18 **XII** в 35 *мл* абс. $C_2H_5OH$ с 2,77 *г* ТЭА), 4, 256—257 (разл.). 610, 560; $C_2H_5$, S, $CH_2CH_2$, $O{-}C(S){-}NC_2H_5$, 4, 2 [8,4 *г* циклопентанона, 7,25 *г* 3-этилоксазолидинтион-2-она-4, 5 *мл* $C_5H_5N$ нагревают при 106—110° 30 мин., разбавляют ледяной водой, остаток по отделении воды растворяют в $CH_3OH$, осаждают водой, отфильтровывают, к осадку прибавляют 18,35 *г* **XII**, 35 *мл* абс. $C_2H_5OH$ и 5,56 *г* ТЭА, кипятят 45 мин., промывают водой и лигроином (т. кип. 100—110°) и через несколько дней фильтруют], 1,02 *г*, 182—183 (разл.; из сп.) —, —; $CH_3$, O, $CH_2CH_2$, $N(C_2H_5){-}C(S)NC_2H_5$, 4, 2 (4,9 *г* 2-метилмеркаптобензоксазола и 5,58 *г* метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты нагревают на открытом огне до появления пузырьков, по охлаждении прибавляют 6,66 *г* **V**, 30 *мл* абс. $C_2H_5OH$, 3,02 *г* ТЭА и кипятят 30 мин.), 20, 230—232 (разл.; из $CH_3OH$), —, —; аналогичное производное 1,3-диэтилбарбитуровой к-ты, 30, 255—257 (разл.); $CH_3$, S, $CH_2CH_2$, $N(C_2H_5){-}C(O){-}{-}N(C_2H_5){-}C(O)$, 4, 2 (из 6,25 *г* **IV** и 9,17 *г* **XII** в 25 *мл* абс. $C_2H_5OH$ с 2,75 *г* ТЭА), 52, 274—275 (разл.), —, —; аналог с остатком 3-этилбензтиазола, 53, 260—261 (разл.), —, —; $C_2H_5$, S, $CH_2CH_2$, $N(C_2H_5)C(O){-}N(C_2H_5)$-$C(O)$, 6,2 (из 6,25 *г* **IV** и 9,18 *г* **XIII** в 50 *мл* абс. $C_2H_5OH$ с 2,75 ТЭА), 49, 250—251 (разл.), —, —; аналог с тиобарбитуровой к-той, **64, 234—235, —, —; $CH_3$, S,** $CH_2CH_2$, $N(CH_2CH_2OCH_3)C(O)N(CH_2CH_2OCH_3)C(O)$, 6, 2 (из 6, 2 *г* **V** и 7,15 *г* **XII** в 20 *мл* абс. $C_2H_5OH$ с 2,22 *г* ТЭА), 60, 243—245 (разл.), —, —; $CH_3$, S, $CH_2CH_2$, $C(C_6H_5){=}N{-}O$, 6,2 (из 4,54 *г* **VII** и 7,15 *г* **XII** в 35 *мл* абс. $C_2H_5OH$ с 2,22 *г* ТЭА), 26, 260—261 (разл., переосажденный из крезола + $CH_3OH$), 540, 520; $C_2H_5$, S, $CH_2CH_2$, остаток 1,1-диокиси тионафтенона-3, 6, 2 (из 4 96 *г* **IX** и 7,98 *г* **XIII** в 50 *мл* абс. $C_2H_5OH$ с 2,22 *г* ТЭА), 66, 274—275 (разл.; из $C_5H_5N$), 530, —. М. Дейчмейстер

**6Л564. Новые оптические сенсибилизаторы.** M a g s o n M a u r i c e S u g d e n. New optical sensitisers. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 804670, 19.11.58.—Устойчивы к диффузии фотографич. сенсибилизаторы ф-лы (I) (где A — кетометиленовый оста-

$$[A{-}(CHCH)_n = \overbrace{C(CH{-}CH)_m N}^{B}]_2{=}Y \qquad I$$

$$[D-(CH=CH)_n \overbrace{C = (CHCH)_m = N}^{B}(X)] = Y \qquad II$$

ток; B — атомы, замыкающие 5- или 6-членное гетероциклич. кольцо; Y — 2-валентный полиметиленовый или

ксилиленовый радикал; $n = 0$, 1 или 2; $m = 0$ или 1) получают конденсацией кетометиленовых соединений с четвертичными солями ф-лы [II, где B, Y, $m$ и $n$ указаны выше; D — арилмеркаптогруппа (при $n = 0$) или ацетилариламиногруппа (при $n = 1$ или 2); $X = Br$ или J]; II, являющиеся 2-алкилмеркаптопроизводными, получают нагреванием 2-алкилмеркаптозамещ. гетероциклич. оснований с полиметилендигалогенопроизводными (III), а соли, являющиеся 2-β-анилино- или 2-β-ацетанилиноалкенильными производными — нагреванием 2-метилзамещ. гетероциклич. оснований с **III** и последующей конденсацией продукта с дифенилформамидином (IV) или анилиноакролеинанилом.. Смесь 10 г 2,5-диметилтиодиазола-1,3,4, 10 г $(CH_2)_5Br$ и 50 г сухого $C_6H_5NO_2$ нагревают 1 час при 160°, к 46 г полученного бромида 3,3-пентаметиленди-(2,5-диметилтиодиазола-1,3,4) (т. пл. 210—212°) прибавляют 60 г **IV** и 33 г $(CH_3CO)_2O$, нагревают 30 мин. при 120°, разбавляют $CH_3OH$, затем эфиром, через 24 часа жидкость декантируют, остаток кипятят с $CH_3OH$, отфильтровывают и промывают эфиром, получают **IIa** [$B = SC(CH_3){=}N$, $Y = (CH_2)_5$, $D = N(COCH_3)C_6H_5$, $X = Br$, $m = 0$, $n = 1$], т. пл. 210—212°. Аналогично получают другие **II** (приведены B, Y, D, X, $m$, $n$, т. пл. в °C): $SCH_2CH_2$, $(CH_2)_4$, $N(COCH_3)C_6H_5$, Br, 0, 1 (**IIб**), 259—260; $C_6H_4O$, $(CH_2)_4$, $N(COCH_3)C_6H_5$, Br, 0, 2 (**IIв**) [из бромида 3,3-тетраметилен - ди-2 - (2-β - ацетанилинобутадиенилбензоксазола) (т. пл. 253,5—254°) и хлоргидрата анилиноакролеинанила], 178—184; $C_6H_4S$, $(CH_2)_2$, $C_2H_5S$, Br, 0, 0, (**IIг**) (из 2-этилмеркаптобензтиазола и $C_2H_2Br_2$), 256—257; $C_6H_4$, $(CH_2)_3$, $N(COCH_3)C_6H_5$, Br, 1, 1, 231—232. Описаны **I** [приведены последовательно A, B, Y, $m$, $n$, (способ получения), т. пл. в °C, λ(макс.) в *мμ*]: 1-фенил-3-этилимидазолидинтион-2-он-4, $SC(CH_3){=}N$, $(CH_2)_5$, 0, 1 [кипячением (2 часа) смеси 75 г **IIa** и 44 г 1-фенил-3-этил-2-тиогидантоина в $C_5H_5N$], 218—220, 503 (в $CH_3OH$), 3-этилроданин, $SCH_2CH_2$, $(CH_2)_4$, 0, 1 [из 129 г 3-этилроданина (V) и 354 г **IIб**], 314—315, 482 (в β-этоксиэтаноле), 3-этилроданин, $C_6H_4O$, $(CH_2)_4$, 0, 2 [из 206 г **IIв** и 81 г **V** в абс. $C_2H_5OH$ с $(C_2H_5)_3N$], 294—295, 577 (в $C_5H_5N$), 3-этилроданин, $C_6H_4S$, $(CH_2)_2$, 0, 0 (из 277 г **IIг** и 161 г **V** в $C_5H_5N$ с $C_5H_{10}N$), 233, 424 (в β-этоксиэтаноле); 3-аллилроданин $C_6H_4$, $(CH_2)_3$, 1, 1, 215—216, 620 (в β-этоксиэтаноле); аналогичный краситель с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5, т. пл. 290°, λ(макс.) 590 *мμ*. М. Д.

6Л565. **Карбоксиметилмеркаптопроизводные гетероциклических азотсодержащих оснований в качестве стабилизаторов для фотографических эмульсий.** Murray Thomas F., Reynolds George A., Van Allan James A. Carboxymethylmercapto compounds as stabilizers for photographic emulsions. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2819965, 14.01.58.—Соединения ф-лы

```
  Z
 / \
N=C—S—C(R)HCOOM   I
```

(I, где R = H, алкил; M = H или щел. металл; Z — неметаллич. атомы для замыкания гетероциклич. кольца) получают взаимодействием соответствующих меркаптопроизводных с щел. р-ром $CH_2ClCOONa$ (II). Получены I (приведены последовательно R, M, Z, т. пл. в °C): H, H, $N{=}C(NH_2CH{=}C(NH_2)$, 270—273 (смесь 15 г 4,6-диамино-2-меркаптопиримидина, 15 г **II**, 10 г $NaHCO_3$ и 100 *мл* воды нагревают 1,5 часа на водяной бане, очищают углем и выделяют продукт $CH_3COOH$; вес 17 г; аналогично получают 4,5,6-триаминопиримидиновое производное); H, H, $N{=}C(NH_2)CH{=}C(OH)$, 241—242 (из воды); H, H, $N{=}CHCH{=}CH$, 198—200 (из воды); H, H, $N{=}C(OH)CH{=}C(CH_3)$, 213—214 (из воды); H, H, $N(NH_2){-}C(C_6H_5){=}N$, 184—186 (смесь 20 г 4-амино-3-фенил-5-меркаптотриазола-1,2,4, 15 г **II** и 200 *мл* воды кипятят 18 час. и выделяют продукт HCl); H, H, $N(NH_2){-}C(NH_2){=}N$, 240—243; H, H, $C(NH_2){=}N{-}{-}C(NH_2){=}N$, 250 (разл.; из NaOH + HCl) (к р-ру 4,29 г 4,6-диамино-2-меркаптопиримидина и 2,64 г NaOH в 75 *мл* воды прибавляют при перемешивании 2,84 г $CH_2ClCOOH$, продолжают р-цию еще 21 час, очищают углем и нейтрализуют разб. $CH_3COOH$, выход 94,5%); $C_7H_{15}$, H, $C(NH_2){=}N{-}C(NH_2){=}N$, — (4,74 г α-бромпеларгоновой к-ты, 2,86 г 4,6-диамино-2-меркаптопиримидина и 1,76 г NaOH в 50 *мл* воды перемешивают 20 час, очищают углем и нейтрализуют $CH_3COOH$, выход 83,5%); H, H, $NHCH(CH_3){-}CH_2$, —; H, H, $NHCH_2CH_2$, —; H, H, $N{=}NC(CH_3){=}C(OH)$, 176—178 (из водн. диметилформамида) (смесь 5 г 5-окси-3-меркапто-6-метилтриазабензола-1,2,4, 4,1 г **II**, 30 *мл* воды и 30 *мл* $C_2H_5OH$ кипятят 15 мин. и подкисляют HCl; аналогично получают 6-метил-5-фенилпроизводное); H, H, $C_6H_5O$, 164—165 (к горячей суспензии 15,1 г 2-меркаптобензоксазола и 13 г **II** в 125 *мл* воды медленно прибавляют разб. р-р $NaHCO_3$ до полного растворения в-в, кипятят 10 мин. и подкисляют $CH_3COOH$; аналогично получают бензтиазольное производное, т. пл. 162—163°); H, H, $N(C_6H_5){-}CH{=}CH$, 148—150 (смесь 3,5 г 1-фенил-2-меркаптоимидазола, 3 г **II** и 15 *мл* воды нагревают 15 мин. на водяной бане, прибавляют 2 г $Na_2CO_3$, кипятят 30 мин. и нейтрализуют $CH_3COOH$); H, $C_2H_5$, $NH(\cdot HCl){-}CH_2CH_2$, 142—143 (из *изо*-$C_3H_7OH$) (смесь 10,2 г этилентиомочевины, 13 г $CH_2ClCOOC_2H_5$ и 30 *мл* абс. $C_2H_5OH$ кипятят 3 часа и продукт (21 г) выделяют ацетоном; H, H, $N(\cdot HCl)(CH_2COOH){-}CH_2CH_2$, 134 (из воды) (из 4 г 2-меркаптоимидазолина и 6 г **II**). Смесь 10,2 г этилентиомочевины и 9,3 г хлорацетамида в 50 *мл* $C_2H_5OH$ кипятят 5 час., получают хлоргидрат 2-карбамилметилмеркаптоимидазолина, выход 18 г, т. пл. 138—140°. М. Дейчмейстер

6Л566. **Высокоскоростные проявители.** Dickerson Malon H. High speed developers. [The United States of America as represented by the Secretary of the Air Force]. Пат. США 2882152, 14.04.59.—Для повышения активности метологидрохиноновых и пирогаллоламидоловых проявителей в них вводят 10%-ный р-р гидразина в триэтаноламине в кол-ве 0,5—5,0 *мл* на 1 *л* проявителя. Применение таких проявителей позволяет заметно сократить продолжительность проявления без потери контраста и без увеличения зернистости изображения в сравнении с получаемыми при обычном составе проявителя. Примеры. $Na_2SO_3$ 12.6 г, пирогаллол 25,2 г, амидол 2 г, $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$ 49,6 г, KBr 3 г, вода 1 *л* (проявитель A). Метол 2 г, $Na_2SO_3$ 100 г, гидрохинон 5 г, $Na_2Br_4O_7$ 0,5 г, вода до 1 *л* (проявитель Б). В проявитель A или Б вводят от 0,5 до 5,0 *мл* 10%-ного р-ра гидразина в триэтаноламине. К. Мерц

6Л567. **Щелочи для приготовления проявителей в одном порошке.** Baxendale Ralph. Alkalies for single powder photographic developers. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2843484, 15.07.58.—Для снижения гигроскопичности едких щелочей, вводимых в сухие проявители, их обрабатывают в порошкообразном состоянии амидами (мочевина, амиды муравьиной, уксусной, пропионовой, бензойной или фталевой к-т, оксамид) во вращающемся смесителе при 90—140°. На поверхности зерен едкой щелочи образуется защитное покрытие из соответствующей щел. соли. При этом выделяется легко удаляемый $NH_3$, что представляет преимущество перед известными способами, при которых выделяются спирт или вода, остающиеся в реакционной смеси. Обработанные по предлагаемому способу едкие щелочи устойчивы к действию атмосферной влаги и компонентов смеси в сухом проявителе. Возможна последовательная 2- или 3-кратная обработка едкой щелочи одним или различными амидами. Пример. 1 г порошкообразного NaOH в смеси с 7,5 г мочевины выдерживают 60 мин. во вращающемся смесителе при 90—108°, затем вводят еще 7,5 г мочевины и повторяют обработку в смесителе. Получающийся продукт не пылит и хорошо хранится. При введении его в сухой проявитель, содержащий 2,5 г метола, 5 г

гидрохинона, 25 *г* $Na_2SO_3$, 25,6 *г* $Na_2B_4O_7$, 1,8 *г* KBr и 1,3 *г* $B_2O_3$, и выдерживании сухой смеси в течение 6 месяцев при 50° не наблюдается слипания или окрашивания. К. Мертц

6Л568. **Уменьшение скручивания фотографических бумаг.** Gray Glen G. Reduced curl in photographic paper. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2865792, 23.12.58.—Для предотвращения или уменьшения скручивания и изменения размеров фотографич. бумаг под влиянием влажности среды и других факторов проводят предварительную обработку подложки 10—20%-ным водн. р-ром негигроскопич. органич. эфиров общей ф-лы $RO(CH_2CH_2O)_nR'$ (R и R' — алкил, $n$ = 2—135). Рабочую конц-ию эфира можно изменять в пределах 5—50% в зависимости от требуемой степени уменьшения скручиваемости и свойств фотографич. эмульсии, которую затем наносят на подложку. Примеры подобного рода в-в: диэтиловый эфир диэтиленгликоля, диметиловый эфир тетраэтиленгликоля, диэтиловый эфир тетраэтиленгликоля, диметокси- и диэтоксиполиэтиленгликоли, диметокси- и диэтоксиполипропиленгликоли. К. Мертц

6Л569. **Окрашивающий раствор для фотографических бумаг.** Bloom Roy C., Fassbender Henry J. Tinting bath for photographic paper. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2865746, 23.12.58.—Для окрашивания белой подложки фотоотпечатков после их обработки применяют р-ры производных лигнина, в частности Na-соль сульфопроизводного лигнина. Щелочность р-ра можно регулировать введением в него небольших кол-в соды или метабората натрия. В зависимости от длительности обработки, конц-ии р-ра, его истощения и других условий интенсивность окрашивания можно изменять и контролировать. Отпечатки можно окрашивать в кремовый цвет, различные оттенки цвета слоновой кости и т. п. Примеры. Na-соль сульфолигнина 2—4 ч., сода 0,71 ч., вода 1000 ч. или Na-соль сульфолигнина 8 ч., метаборат натрия 12,5 ч., вода 1000 ч. Продолжительность окрашивания ~60 сек. К. Мертц

6Л570. **Способ компенсационной цветной печати на трехслойных фотографических материалах.** Romer Witold, Zalewski Adam. Sposób korygowania barw kompensatywów przy użyciu materiałów trójwarstwowych integralnych. [Zakład Kartograficzne. Przedsiębiorstwo Państwowe]. Польск. пат. 38887, 10.11.56.—Предложено применить вместо цветных компенсационных светофильтров при печати на трехслойных фотографич. материалах нейтрально-серые (серебряные) компенсационные светофильтры. Печать проводят аддитивным методом. Отдельные компенсационные светофильтры вводят только при освещении через соответствующий зональный светофильтр. Д. Якеш

6Л571. **Способ ксерографии с переносом изображения.** Walkup Lewis E. Xerographic transfer process. [Haloid Xerox Inc.]. Пат. США 2892708, 30.06.59.—Для получения ксерографич. изображения на гибкой подложке переносом его с пластинки необходимо, чтобы приемный слой был сухой, а воздух имел низкую влажность. Для проведения переноса изображения при высокой относительной влажности воздуха (85%) и повышенной т-ре (~30°) ксерографич. пластинку до придания ей электростатич. заряда покрывают порошком полистирола, стекла или слюды толщиной в несколько микрон. При проявлении изображения противоположно заряженным порошком одни частицы первого порошка частично могут быть закрыты проявляющим порошком, другие же остаются свободными. Вследствие наличия частиц порошка гибкая подложка и ее приемный слой не имеют непосредственного контакта с ксерографич. изображением. При сообщении приемной поверхности заряда противоположного знака по сравнению с зарядом порошка изображения последний количественно переносится на эту поверхность без ухудшения качества изображения. Частицы слюды, стекла или полистирола имеют более высокую т-ру плавления, чем т-ра фиксирования изображения, и легко могут быть удалены. Г. Сенников

6Л572. **Чувствительные к нагреванию копировальные бумаги.** Van Dam Max. Heat-sensitive copying paper. [Anken Chemical & Film Corp.]. Пат. США 2897090, 28.07.59.—Слой копировальной бумаги, без проявления и фиксирования воспроизводящий печатный текст и графич. материалы под действием лучистой энергии, содержит: висмутовые соли неорганич. или органич. к-т; восстановители (неорганич. или органич. соединения олова); органич. основания, способствующие восстановлению солей висмута до металлич. висмута и дающие видимое изображение (производные семикарбазида и гетероциклич. оснований); вязкие в-ва (ацетилцеллюлоза, ацетилбутираты целлюлозы, нитроцеллюлозы, этилцеллюлозы, каучуки и др.); регуляторы скорости р-ции (бензилцианаты, хлорфенолы, дифениламин и др.). Пример. Слой бумаги содержит смесь: 269 ч. бората висмута, 250 ч. семикарбазида, 215 ч. безводн. сульфата олова, 120 ч. этаноламина, 20 ч. ацетилцеллюлозы, 30 ч. метанола, 120 ч. ацетона и 50 ч. дихлорэтана. Смеси, наносимые на поверхность бумаги, получают смешиванием при размоле на шаровой мельнице указанных составных в-в. Способ дает возможность получать копии с черным изображением на белом фоне. Контрастность отпечатков не изменяется при варьировании дозы облучения в широких пределах. А. Закощиков

6Л573. **Подготовка поверхности перед осаждением на ней сульфида свинца.** Sugarman Meyer L., Jr. Preparation of surfaces for receiving leads sulfide coatings. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2917403, 15.12.59.—Для осаждения на поверхности стекла кристаллов PbS, чувствительных к ИК-лучам, стекло тщательно очищают от загрязнений и погружают на 0,5—36 час. (2 часа) в водн. колл. р-р PbS. Р-р приготовляют насыщением водн. р-ра нитрата, ацетата, хлората или перхлората $H_2S$ (газ), причем кол-во последнего в 5—10 раз превышает стехиометрическое, требуемое для осаждения всего Pb. Колл. р-р содержит также стабилизатор — поливиниловый спирт — в кол-ве 0,01—0,5 вес.%. Кол-во PbS в р-ре составляет 0,02—0,001 вес.%; общая конц-ия сульфида, включая избыток $H_2S$, 0,002 н. Перед употреблением р-р выдерживают 30—60 мин. После образования на поверхности стеклянной пластинки первичного слоя кристаллов ее вынимают из р-ра, снимают с нее крупные, слабо связанные с поверхностью, кристаллы и затем погружают в сильнощел. р-р нитрата, ацетата или хлората Pb, к которому прибавляют небольшое кол-во тиомочевины. Пластинку помещают в р-р в наклонном положении и так, чтобы на предварительно обработанную поверхность не оседали крупные кристаллы, выпадающие из р-ра под действием силы тяжести. Пример. К р-ру, содержащему в 225 *мл* воды 25 *мл* 0,5%-ного р-ра поливинилового спирта и 0,035 *г* $Pb(NO_3)_2$, прибавляют такое кол-во $H_2S$, чтобы конц-ия сульфида в р-ре была равна 0,002 н. Р-р созревает 1 час, после чего в него на 2 часа погружают стеклянную пластинку, которую затем помещают в р-р $Pb(NO_3)_2$ с небольшим кол-вом тиомочевины. В. Герцовский

6Л574. **Производство высокочувствительного сульфида свинца.** Hammar Gustaf W., Bennett Frank C., Jr. Highly sensitive lead sulfide surfaces and the method of manufacture. [Eastman Kodak Company]. Пат. США 2917413, 15.12.59.—Водный 0,05—0,06 *М* р-р $Pb(NO_3)_2$ смешивают с водн. $5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-5}$ *М* р-ром соли меди (нитрат или ацетат, хлорид, хлорат или перхлорат) и 0,55—0,75 *М* NaOH, доводят т-ру до 5—40° (23°) и смешивают с р-ром, содержащим такое кол-во тиомочевины, чтобы ее конц-ия в смеси составляла 0,15—0,30 *М*. Вместе с тиомочевиной прибавляют небольшое кол-во $Na_2SO_3$, конц-ия которого в смеси со-

ставляет 0—0,05 *М*. После смешения желтая окраска р-ра темнеет. Через 5—30 мин., перед тем как р-р окончительно станет совершенно черным, в него помещают в наклонном положении пластинку, которая до этого была обработана известными методами (см. реф. 6Л573). Через 10—100 (40—50) мин. пластинку извлекают, промывают водой из-под крана и высушивают. Полученный слой PbS может быть использован в высокочувствительном к ИК-лучам фотоэлементе. Пример. Смесь из 120 *мл* воды, 120 *мл* 0,0013 *М* водн. р-ра $Cu(NO_3)_2$ и 100 *мл* водн. р-ра, содержащего 140 *г/л* NaOH, приливают к 100 *мл* водн. р-ра, содержащего 100 *г/л* $Pb(NO_3)_2$, т-ру смеси доводят до 23° и прибавляют 100 *мл* водн. р-ра, содержащего 10 *г* тиомочевины и 1 *г* безводн. $Na_2SO_3$. После достижения р-ром оптич. плотности 0,5 на 1 *см* толщины столба р-ра (через 10—15 мин. после сливания р-ров, когда цвет р-ра меняется от темно-коричневого к черному) в него помещают вышеупомянутую пластинку.

В. Герцовский

---

См. также: Десенсибилизация 6Б593. Желатина 6Б720. Проявление цветное 6Ж30. Проявители 6Л117, 6Л171. Основа пленки 6П103

## ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *А. И. Гольбиндер*

6Л575. **Взаимодействие α-, β- и γ-тринитротолуолов с сульфитом натрия.** Smoleński Dionizy, Pluciński Janusz. Siarczynowanie α-, β- i γ-trójnitrotoluenu. «Zeszyty nauk. Politechn. wrocławsk.», 1959, № 31, 15—38 (польск.; рез. русск., англ.).—Исследовано влияние различных факторов на взаимодействие α-, β- и γ-тринитротолуолов (ТНТ) с водн. р-рами сульфита натрия (СН). Показано, что влияние времени и т-ры р-ции, а также конц-ии СН взаимосвязано; последствия, вызванные изменением одного фактора, можно устранить, изменяя соответствующим образом другой. Несимметричные изомеры ТНТ взаимодействуют с СН с значительно большей скоростью, чем α-ТНТ; существенного различия между β- и γ-ТНТ не наблюдается. Повышение т-ры вызывает резкое ускорение р-ции как в случае несимметричных изомеров, так и в случае α-ТНТ. Однако для последнего это влияние начинает заметно сказываться лишь по достижении т-ры 50—60°, а при т-рах ниже 50° растворяется лишь незначительное кол-во α-ТНТ. При низких т-рах (до 55°) кол-во растворившегося α-ТНТ почти пропорционально конц-ии СН, а при высоких обратно пропорционально. В случае несимметричных изомеров наблюдается противоположная зависимость: при низких т-рах с возрастанием конц-ии СН кол-во растворившихся изомеров уменьшается, а при высоких (> 50°) увеличивается; при этом избыток СН не оказывает существенного влияния. Исследовано влияние условий р-ции и степени разбавления сульфитных маточных р-ров на кол-во регенерируемого из них α-ТНТ. Установлено, что с повышением т-ры р-ции кол-во регенерируемого α-ТНТ резко уменьшается, а при т-рах выше 60° продукт вообще не регенерируется. Чем выше конц-ия сульфитного р-ра, тем больше получается продукта при разбавлении. Для выделения α-ТНТ из маточного р-ра, полученного при использовании 8%-ного р-ра СН, оказалось достаточно пятикратного разбавления.

Г. Ш

6Л576. **Анализ взрывчатых веществ с применением инфракрасной спектроскопии.** Pristera Frank, Halik Michael, Castelli Alexander, Fredericks Walter. Analysis of explosives using infrared spectroscopy. «Analyt. Chem.», 1960, **32**, № 4, 495—508 (англ.).—Для качеств. и колич. анализа взрывчатых в-в (ВВ) метод инфракрасной спектроскопии (МИС) обеспечивает большую быстроту и надежность по сравнению с хим. методами. МИС позволяет также определять структуру новых ВВ и особенно эффективен в сочетании с функциональным хим. анализом. Исследуемые ВВ лучше использовать в виде жидкостей или р-ров, при этом получаются спектрограммы (СГ) с резкими линиями почти без фона (р-ритель не должен давать спектра в рабочем интервале частот). В случае необходимости можно применить и твердые в-ва (метод истирания и использование таблеток с бромистым калием), однако при этом получаются СГ с размазанными линиями и сильным фоном. Спектры одного и того же в-ва в разных агрегатных состояниях резко отличаются друг от друга числом, интенсивностью и расположением линий. При анализе смесей необходимо обеспечивать условия, при которых все компоненты находились бы в одинаковом агрегатном состоянии. Смеси рекомендуется последовательно экстрагировать четыреххлористым углеродом, бензолом, водой и ацетоном с последующим анализом каждого р-ра. Расшифровку СГ анализируемых ВВ производят путем сравнения с набором стандартных СГ (НСС); структуру впервые синтезированных в-в устанавливают по характерным линиям групп и связей. Идентификация исследуемых в-в значительно упрощается, если НСС предварительно разделить на группы, соответствующие определенным классам соединений. Расшифровку СГ при качеств. анализе ВВ и их смесей можно автоматизировать, применяя электронные счетно-решающие устройства (методы позитивного и негативного отбора). Для колич. анализа смесей используют предварительно найденную зависимость интенсивности линий от конц-ии соответствующих компонентов. Для каждого компонента выбирают линию в той области спектра, где отсутствуют линии других в-в. Метод рекомендуется применять лишь в случаях, когда хим. анализ невозможен (напр., смесь изомеров) или занимает очень много времени. Приведены СГ 68 наиболее важных ВВ и промежуточных продуктов в интервале 2—15 μ, которые могут быть использованы в качестве НСС. Обнаружены две новые характерные линии: 9,25 μ для симметричных тринитроароматич. соединений и 11,0 μ для *м*-динитроароматич. соединений.

В. Жилин

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ
# VII

Рефераты 6М1—6М364 | № 6 | 25 марта 1961 г.


## М. ХИМИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ, ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ, ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ

### ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. П. Хованская, Ю. С. Чельцова*

**6М1. Соображения при проектировании лабораторий для исследования древесины и древесных материалов.** Kühne H. Grundsätzliche Erwägungen bei der Planung von Laboratorien für die Untersuchung von Holz und Holzwerkstoffen. «Materialprüfung», 1960, **2**, № 8, 311—312 (нем.).—Для всестороннего изучения древесины и древесных материалов рекомендуется предусматривать отделы: физ.-мех. испытаний по изучению влажности, сорбции, набухания, диффузии, теплопроводности и звукопроницаемости; хим. и биологич. лаборатории, полузаводские установки для сушки, проклейки, консервирования, измельчения и хим. переработки древесины, площадки для полевых испытаний, опытные складские помещения и т. д. Н. Р.

**6М2. Направления современных исследований в области использования древесины.** Narayanamurti D. Current trends in research into the utilisation of wood. «Indian Forester», 1959, 85, № 12, 695—698 (англ.).—Обзор. Библ. 25 назв. В. Высотская

**6М3. Новые способы использования отходов древесины в Латвийской ССР.** Калниньш А. И. В сб. «Вопр. рациональн. использования древесины». М., 1960, 197—204.—Тонкие ветви, щепу, стружку и даже опилки используют для получения древесно-стружечных плит (П), а кору деревьев некоторых древесных пород для получения теплоизоляционных П, для замены импортной натуральной пробки, для получения дубильных в-в и пластич. масс. Хвою используют для получения муки, разных витаминных препаратов, эфирных масел и других материалов; древесные опилки осахаривают для получения дешевых кормовых концентратов, глюкозы и др. Особенно интересными являются новые способы получения древесно-стружечных П с применением недефицитных и дешевых связующих (сапропель болот и зарастающих озер), а также нового метода гидролиза, заключающегося в обработке их конц. $H_2SO_4$; получения фурфурола и продуктов на его основе. А. Х.

**6М4. Кинетика сорбции водяных паров древесиной. I. Влияние толщины образцов.** Christensen G. N. Kinetics of sorption of water vapour by wood. I. The effect of sample thickness. «Austral. J. Appl. Sci.», 1960, **11**, № 2, 295—304 (англ.).—На образцах эвкалипта (*Eucalyptus regnans* F. Muell.) толщиной от 20 μ до 3 *мм* изучали при помощи кварцевых весов скорость сорбции водяных паров в безвоздушном пространстве при относительной упругости паров от 0 до 0,90. При низких относительных влажностях (примерно до 0,5) сорбция протекает значительно быстрее у более тонких образцов и зависит главным образом от диффузии. При относительной упругости водяных паров от 0,5 до 0,9 скорость сорбции не изменяется с толщиной образцов и связана не только с диффузией, но и с ослаблением внутри мол. силы набухания, сопровождающей процесс сорбции. Равновесная влажность для образцов в 20 μ, при любой упругости пара, выше, чем у более толстых образцов. При использовании полученных данных для определения скорости сорбции водяных паров древесиной в практич. условиях, необходимо вводить ряд поправок (напр., на присутствие воздуха). Н. Рудакова

**6М5. Влияние лигнина при деструкции древесины под действием γ-облучения.** Smith D. Morison, Mixer R. Y. The effects of lignin on the degradation of wood by gamma irradiation. «Radiation Res.», 1959, **11**, № 6, 776—780 (англ.).—Приведены результаты исследования защитного действия ароматич. ядра лигнина (Л) и экстрактивных в-в, присутствующих в древесине (Д), при деструкции целлюлозы (Ц) под влиянием γ-облучения Д $Co^{60}$. О деструкции Д красного дерева судили по изменению степени полимеризации (СП) хлоритной холоцеллюлозы, выделенной после γ-облучения Д. СП подсчитывали по ф-ле Добо и Кобо: $598 \cdot (1/c + 0,3)/(1/\lg \eta_r) - 0,5$, где $c$ — конц-ия в *г* сухого полимера в 100 *г* куприэтилендиамина; $\eta_r$ — относительная вязкость системы в *спуаз*. Подсчитывали также среднее число разрывов мол. цепи по Ц по ф-ле: средняя СП исходной мол. цепи Ц/средняя СП фрагментов Ц — 1. Присутствие Л и экстрактивных в-в снижает число разрывов мол. цепи Ц под действием γ-облучения. На аналитич. состав Д облучение $Co^{60}$ не влияет. В. Высотская

**6М6. Выделение глюкоманнанов из древесины лиственных пород.** Timell Tore E. Isolation of hardwood glucomannans. «Svensk papperstidn.», 1960, 63, № 15, 472—476 (англ.; рез. шведск., нем.).—В качестве исходного материала применяли холоцеллюлозы (ХЦ), полученные хлоритным методом, а в случае березовой древесины (Д) также и по хлорноэтаноламинному способу. 4-О-метилглюкуроноксилан из ХЦ удаляли экстракцией 24%-ным водн. р-ром KOH. Оста-

ток обрабатывали 17,5%-ным р-ром NaOH, содержащим 4% бората, при этом растворялся глюкоманнан (ГМ) с примесью 10—20% ксилана. ГМ очищали переосаждением из водн. р-ров NaOH, добавлением к нему р-ров $Ba(OH)_2$ или при помощи р-ра Фелинга. В процессе делигнификации часть полисахаридов теряется. Наибольший выход ГМ получен из Д березы и наименьший из Д осины. Повторная очистка ГМ березы не изменяет отношения в нем содержания маннозы и глюкозы. То же наблюдается и для ГМ из Д других лиственных пород. Это свидетельствует о наличии хим. связи между маннозой и глюкозой. Для Д березы это отношение равно 1 : 1. Структура ГМ в Д березы и клена сходна со структурой ГМ в Д хвойных пород, но содержание в них маннозы меньшее. А. З.

**6М7. К вопросу о природе лигнинов некоторых растительных отходов сельского хозяйства.** Панасюк В. Г., Панасюк Л. В. «Тр. Ин-та лесохоз. пробл. и химии древесины АН ЛатвССР», 1960, 19, 85—93.—Проведено нитрование лигнинов (Л) некоторых растительных отходов (подсолнечная лузга, кукурузная кочерыжка, хлопковая шелуха). Полученные нитропроизводные в виде смол, растворимых в воде, давали положительную качеств. р-цию на альдегиды. Нитрованием Л Кёнига из этих же видов растительных отходов установлено, что ароматич. часть Л из кукурузной кочерыжки и хлопковой шелухи связана с целлюлозой. Ароматич. часть Л подсолнечной лузги связана, очевидно, с простыми сахарами, которые при выделении Л гумифицируются. При различных термич. процессах расщепления, проведенных с одним и тем же видом Л, получаются одинаковые по качеств. составу фенолы. Предложена схема образования конденсированной молекулы Л, имеющей в центре конденсированную многокольчатую ароматич. структуру с радикалами фенольного или углеводородного характера по бокам. Из выводов авторов

**6М8. Наличие предшественников лигнина в группе экстрактивных веществ древесины.** Можейко Л. Н., Сергеева В. Н. «Тр. Ин-та лесохоз. пробл. и химии древесины АН ЛатвССР», 1960, 19, 49—56.—В спиртобензольный экстракт из древесины побегов тополя вида *Populus trichocarpa* переходят лигниноподобные в-ва. Растворимая часть лигниноподобных соединений накапливается больше в древесине тех растений, которые выращиваются при укороченном дне. При сокращении продолжительности освещения при произрастании молодых побегов тополя снижается интенсивность р-ций полимеризаций и конденсаций. Приведены результаты анализа осадка, выпавшего из экстрактивных в-в, и экстрактивных в-в, остающихся в р-ре (элементарный состав, содержание метоксильных групп и сумма альдегидов в % от сухого экстракта). Из выводов авторов

**6М9. Изменение некоторых функциональных групп в зависимости от глубины лигнификации и методы их определения.** Можейко Л. Н., Сергеева В. Н., Яунземс В. Р. «Тр. Ин-та лесохоз. проб. и химии древесины АН ЛатвССР», 1960, 19, 135—144.—Разработаны методы определения фенольных гидроксильных групп в лигнине (Л) путем титрования с применением высокочастотной кондуктометрии. При определении фенольных гидроксильных групп навеску Л растворяли в определенном кол-ве р-ра NaOH известной нормальности и оттитровывали избыток щелочи соляной к-той тоже известной нормальности в аппарате высокочастотной кондуктометрии. Карбонильные группы в Л определяли с солянокислым гидроксиламином. Методы дают удовлетворительную точность определения и требуют меньше времени для выполнения, чем другие. Определение титрованием с применением высокочастотной кондуктометрии фенольных гидроксильных групп и карбонильных групп Л, выделенных из древесины, выращенной при различных условиях, подтвердило прежние выводы авторов о замедлении процессов конденсации при укороченном дне. Из выводов авторов

**6М10. Извлечение уксусной кислоты из парогазов горячей водой.** Коротов С. Я., Выродов В. А., Тиме Е. В. «Гидролизн. и лесохим. пром-сть», 1960, № 6, 3—5.—Предложен способ улавливания уксусной к-ты из парогазовой смеси горячей водой. В условиях работы вертикальной непрерывно действующей реторты этот способ позволяет получить жижку 8—15%-ной конц-ии. Использование горячей воды после эфироводного аппарата в качестве оборотного сорбента предотвращает образование сточных вод. Определены коэф. массопередачи уксусной к-ты из газовой фазы в жижку и к.п.д. полок в зависимости от скорости парогазов и высоты слоя жидкости на полке сорбера. Из выводов авторов

**6М11. Непрерывная азеотропная сушка этилацетата-сырца и его ректификация.** Филиппов Б. Н. «Гидролизн. и лесохим. пром-сть», 1960, № 6, 15—16.—Приведены методика проведения опытов по непрерывной азеотропной сушке этилацетата и результаты этих опытов. Показано, что непрерывный азеотропный процесс сушки может быть осуществлен только после удаления головной фракции легколетучих в-в (метил- и этилформиата) и при условии, что примесей этанола будет $\leqslant 4\%$. Азеотропным методом можно удалить из этилацетата всю воду без предварительной сушки безводн. $CaCl_2$. Полученный товарный продукт отвечает требованиям нового стандарта (ГОСТ 8981-59). А. Х.

**6М12. Усовершенствование процесса этерификации камфена.** Журавлев П. И. «Гидролизн. и лесохим. пром-сть», 1960, № 6, 24—25.—Разработана схема получения камфары (I), осуществленная на Горьковском канифольно-терпентинном з-де. Схема предусматривает ступенчатую этерификацию камфена (II), вследствие чего устраняются недостатки [побочные продукты полимеризации и окисления II, необходимость ректификации и вакуум-дистилляции изоборнилформиата (III)] технологич. схемы получения III на действующих з-дах. По новой схеме II в формиляторе при 70—80° обрабатывается расчетным кол-вом 96%-ной муравьиной к-ты, взятой с 25%-ным избытком, и охлаждается. Затем реакционная смесь с 50—60%-ным содержанием III сливается в этерификатор, где обрабатывается $H_2SO_4$, взятой в кол-ве 130% от воды, содержащейся в муравьиной к-те. Этерификатор имеет водяное охлаждение и т-ра реакционной смеси в аппарате может быть выдержана при сливе $H_2SO_4$ и р-ции в пределах 15—18°. Формилирование II 96%-ной муравьиной к-той позволило полностью отказаться от ректификации и вакуум-дистилляции эфиров. Средняя т-ра кристаллизации I повысилась с 167 до 168,5°. Улучшилось ее качество и расход скипидара на 1 *т.* I сократился с 2250 до 2160 *кг* и муравьиной к-ты с 476 до 406 *кг*. Выход продуктов полимеризации, окисления и разложения камфена (изоборнеольных масел) сократился с 14—15 до 10—12%. Сократилось также и время этерификации. А. Хованская

**6М13. Исследования по использованию таллового масла. IV. Гидрогенизация сульфатного мыла.** Nakasato Satoshi. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 2, 99—102 (японск.).—Часть III см. РЖХим, 1960, № 20, 83205.

**6М14. Хроматографический анализ смоляных кислот живицы сосны обыкновенной (*Pinus silvestris* L.).** Бардышев И. И., Черчес Х. А., Ковтуненко З. Ю., Коханская Ж. Ф. «Докл. АН БССР», 1960, 4, № 10, 421—423.—Для исследования была взята живица, полученная подсочкой открытым способом с насаждения сосны обыкновенной (БССР). Смоляные к-ты из живицы выделяли путем обработки ее 1,5%-ным водн. р-ром NaOH с последующим разложением солей 1%-ным водн. р-ром $CH_3COOH$. Для

хроматографирования использовали смоляные к-ты, растворимые в петр. эфире в соотношении **1 : 300.** Хроматографию проводили по несколько измененному методу Рамзая и Паттерсона. В результате примененного метода анализа в составе живицы сосны найдены палюстровая, декстропимаровая, изодекстропимаровая, левопимаровая, абиетиновая, необиетиновая, дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая смоляные к-ты и по меньшей мере три к-ты с неустановленным еще хим. строением. А. Хованская

**6М15. Фиксация антисептиков лесоматериалами из древесины разных пород.** Tewari M. C. Effect of species on the rixation of wood preservative chemicals in timber. «J. Timber Dryers and Preservers» Assoc. India», 1960, 6, № 2, 28—32 (англ.).—В образцах древесины (Д) длиннохвойной сосны, кедра ливанского, манговой, тисса и др., пропитанных 3,0%-ным водн. р-ром $CuSO_4$ (I), 3,2% $ZnCl_2$ (II) и 5,7% смеси $Na_2Cr_2O_7 + ZnCl_2$ (III), определяли кол-во выщелачиваемого водой антисептика через 1 и 3 недели после обработки. Антисептики лучше удерживались манговой Д, наибольшее выщелачивание — в Д сосны. Наибольшая фиксирующая способность отмечена при пропитке составом III. Напр., из образцов Д манго через 1 неделю выщелачивалось р-ра (в %) I 28, через 3 недели — 22, II соответственно 23 и 18, III — 4,23 и 2,72. Н. Рудакова

**6М16. Дополнения к технике консервирования древесины. Сообщение 8. Исследования влияния тепловой обработки на пропитку строительных материалов в условиях, близких к практике.** Willeither Hubert. Beiträge zur Holzschutztechnik. 8. Mitt. Praxisnahe Untersuchungen über den Einfluß einer Hitzebehandlung auf die Tränkfähigkeit von Bauholz. «Holz Roh- und Werkstoff», 1960, 18, № 7, 250—260 (нем., рез. англ.).—Образцы сосновой и еловой древесины (Д) нагревали в лабор. условиях до 60—150°. После тепловой обработки, через 1 и 24 суток, Д обрабатывали антисептиками (водн. р-ры, содержащие соединения F; масляные препараты, содержащие креозот и хлорнафталин) путем погружения на 5 сек. или выдерживания в р-ре в течение 24 час. Вследствие значительного уменьшения влажности Д после нагревания, напр. до 12—14%, кол-во водн. антисептиков, поглощаемых при кратковременном погружении, уменьшалось. При длительном погружении в р-р, а также при пропитке образцов, хранившихся после нагревания на воздухе и адсорбировавших водяные пары, предварительный нагрев мало влиял на поглощение антисептика. При предварительном нагревании Д до 100—150° несколько увеличивалось кол-во поглощаемых масляных антисептиков. Глубина проникания всех исследованных антисептиков изменялась в зависимости от влажности Д. Выделение смолы на поверхности Д, наблюдаемое при нагревании до 100—150°, не служит надежной защитой от вредителей, так как они могут откладывать яйца в имеющихся на поверхности мельчайших трещинах. В производственных условиях обработанную горячим воздухом Д рекомендуется обрабатывать (окрашивать) масляными консервирующими препаратами сразу после теплового воздействия. При антисептировании нагретой Д водн. р-рами предпочтительно предварительно увлажнять ее или наносить антисептик не ранее, чем через 4 недели во влажном и через 6 месяцев в сухом климате. Сообщение 7 см. РЖХим, 1961, 2М11. Н. Рудакова

**6М17. Дополнения к технике консервирования древесины. Сообщение 9. Исследования в области консервирования древесины при помощи окраски и пропитки в баках в условиях, близких к практике.** Bavendamm W., Seehann G. Beiträge zur Holzschutztechnik. 9. Mitt. Praxisnahe Untersuchungen über die Imprägnierung von Buchenholz durch Streichen und Trogtränkung. «Holzforsch. und Holzverwert.», 1960, 12, № 3, 50—54 (нем., рез. англ.).—Определяли кол-во антисептика, поглощаемого воздушно-сухой и сырой древесиной (Д) бука (*Fagus sylvatica* L.), при окрашивании и пропитке в баках (в течение 8 и 24 час.) масляными препаратами креозота и хлорнафталина, а также водн. 5—20%-ными р-рами соединений фтора. Воздушно-сухая, не содержащая ядровой части Д поглощала при 2-кратном окрашивании 150—350 г/м² масляных антисептиков; при 24-часовом погружении ~430 г/м²; образцы, содержащие ядровую Д, поглощали на 45% меньше; глубина проникания 0,1—1 мм. При обработке водн. р-рами фторосиликатов, бифторидов и NaF, образцы сырой Д поглощали больше антисептика, чем сухие. Кол-во поглощаемых солей увеличивалось с конц-ией р-ра; глубина проникания 1—10 мм. При окраске поглощалось 5—50 г/м², при погружении на 24 часа — до 117 г/м². Рекомендуется в производственных условиях при консервировании сырой Д применять водн. 15—20%-ные р-ры солей (предпочтительно бифторидов), нанося их путем 2-кратного окрашивания или пропитывая в баках в продолжении ⩾ 8 час. При обработке сухой Д требуется более продолжительная обработка. См. реф. 6М16. Н. Рудакова

**6М18. Лабораторные опыты по определению продолжительности защитного действия масляных антисептиков на древесину, находящуюся в морской воде.** Becker Günther, Kampf Wolfgang-Dietrich. Versuche zur Laboratoriumsprüfung der Wirkungsdauer öliger Schutzmittel für Holz im Meerwasser. «Materialprüfung», 1960, 2, № 8, 301—307 (нем.; рез. англ., франц.).—В лабор. условиях установлено, что потеря антисептич. активности древесиной, пропитанной препаратами креозота, при хранении в пресной и морской воде, а также на воздухе, вызывается испарением и выщелачиванием легких компонентов, главным образом содержащих фенолы. Для ускорения испытания защитного действия креозота и других масляных препаратов на древесину, находящуюся в морской воде, рекомендуется образцы сосновой заболони (25 · 10 · 5 мм), пропитанные под давлением испытуемым составом, выдерживать после обработки 1 неделю в закрытом и 1 неделю в открытом сосуде при 20°, затем, после вакуумирования при 100 мм, помещать на 2 недели в водопроводную воду (в 20-кратное кол-во от веса образца), т-ра которой каждые 16 час. поддерживается ~40° и следующие 8 час. 20°, затем на 12 недель в аэродинамич. трубу (скорость воздуха 1 м/сек) при изменении т-ры в пределах 40—20°. После вакуумирования образцы помещают на 1 неделю в пресную и на 2 недели в морскую воду. Биологич. испытания с *Limnoria tripunctata* Menzies показали, что сохранение жизнеспособности насекомых в антисептированных образцах более чем в течение 40 дней, является признаком недостаточности консервирующей обработки. Н. Рудакова

**6М19. Исследования каменноугольного креозота, применяемого для пропитки древесины. Часть 3.** Sweeney T. R., Price T. R., Miller S. M. Coal tar creosote studies. Part 3. Distillation residue studies. «Corrosion», 1960, 16, № 7, 111—114 (англ.).—Исследование древесины, пропитанной различными продуктами перегонки креозота с целью защиты ее от воздействия морских древоточцев видов *Teredinidae* и *Limnoria*, показало, что все виды пропитки кроме парафина оказались эффективными. Фракции, кипящие ниже 160°, при 15 мм рт. ст., дают худшие результаты. Изменение кол-ва кубовых остатков от 0 до 50% не оказывает существенного влияния. Разрушительное действие вида *Limnoria* значительно выше, чем *Teredinidae*. Ю. Аронсон

**6М20. Биостойкость древесины, высушенной или пропитанной парафинообразными веществами.** Панфилова А. Л. В сб. «Вопр. применения дерева и пласт. масс в стр-ве». М., Госстройиздат, 1960,

75—85.—Приведены результаты испытания биостойкости древесины (Д), пропитанной петролатумом (П), петролатумом с органич. р-рителями, церезином, парафином и озокеритом. П, церезин, парафин, озокерит в смеси П с церизином или канифолью не являются токсикантами по отношению гриба *Coniofora cerebrella*. На поверхности пропитанной Д независимо от ряда пропиточных в-в одинаково хорошо развивается мицелий гриба. Защиту от гниения Д дает ее пропитка П лишь в том случае, когда в Д вводится достаточно большое кол-во П ~60—70% от веса сухой Д. Однакс такое кол-во П может быть введено в Д лишь путем глубокой пропитки. Защита Д от гниения пропиткой ее П и другими подобными в-вами при отсутствии в них токсич. компонентов достигается, по-видимому, вследствие заполнения клеток Д пропиточным в-вом. Это в-во, заполняя полости клеток Д, вытесняет из них воздух. В отсутствие воздуха в клетках Д развитие грибов приостанавливается. Из выводов автора

6М21. **Окраска — эффективное средство для древесины, обработанной огнезащитными солями.** Davies D. L. Paint — an effective sealer for fire-retardant treatments. «Fire Engng», 1960, **113**, № 5, 390—391, 438—439 (англ.).—Соли, применяемые для огнезащитной обработки древесины (Д), уменьшают способность Д воспламеняться и гореть при нахождении ее вне закрытых помещений, под действием влаги на поверхность Д соли быстро удаляются из Д и огнезащитное действие Д резко снижается. Приведены результаты 10-летних опытов, в которых поверхность пропитанной солями Д покрывалась погодоустойчивой краской, которая предотвращала вымывание солей. Д с таким покрытием выдерживала 4000-часовую обработку проточной водой и после этого обладала огнезащитными свойствами. А. З.

6М22. **Воспламеняемость древесины.** Akita Kazuo. «Мокудзай когё, Mokuzai kogyo, Wood Ind.», 1960, 15, № 4, 169—172 (японск.)

6М23. **Сравнительные испытания огнезащитных покрытий для древесных материалов при помощи весовых приборов с дымовым каналом и без него.** Seekamp H. Vergleichende Prüfung von Feuer-schutzmitteln für Holzwerkstoffe mit der Plattenbrandwaage und dem Plattenschlotverfahren. «Materialprüfung», 1960, **2**, № 5, 178—180 (нем.).—Сравниваются результаты испытания огнезащитных средств для древесных материалов на приборе (П) DIN № 4102, снабженном дымовым каналом и конструированном для испытания деревянных брусков или для пластинок, и на П без дымового канала для дощечек. Приведено описание этих П. Работа всех П построена на принципе весового определения потерь при сгорании. Рекомендованы П для более точных определений и для приближенных. При работе с последним толщина испытуемых деревянных пластинок, или плиток из стружек, должна быть 8 *мм*, а звукоизоляционных плит 10 *мм*; максим. потеря веса за время испытания не должна превышать 10% на образцах длиной в 1 *м*. Длина измененной огнем части образца при испытании не должна превышать 40 *см*; при более сильном действии огня результаты получаются ненадежные.

М. Нагорский

6М24. **Новый разгрузчик опилок.** Морозов Е. Ф., Тютюко Н. А. «Гидролизн. и лесохим. пром-сть», 1960, № 7, 24—25.—Приведены схема и описание реечного разгрузчика автомашин с опилками, установленного на тракторе С-80. Разгрузчик приспособлен для работы на гидролизных з-дах в любых условиях. А. Х.

6М25. **Внедрение режима гидролиза с пережимом хвостовой фракции.** Борисевич С. Ф. «Гидролизн. и лесохим. пром-сть», 1960, № 6, 19—20.—Проведены опыты по испытанию режима гидролиза с возвратом хвостовой фракции на загрузку для проведения последующих варок. Показано, что общая кислотность хвостовой фракции колеблется в пределах 0,25—0,5%, содержание редуцирующих в-в 1,2—2%. По старому режиму на загрузку подавали 30 *л* к-ты и на перколяцию 70—80 *л*. По новому режиму на загрузку стали подавать 20 *л* к-ты с хвостовой фракцией, а на перколяцию 80—90 *л* при скорости подачи воды 26 *м³/час* вместо 20 *м³/час*, т. е. фактически гидролизное отделение з-да перешло на длинномодульный режим. В результате работы по новому режиму повысились выходы редуцирующих в-в и спирта с варки, а также конц-ия их в нейтрализате и в бражке. А. Х.

6М26. **Получение ванилина из древесных опилок хвойных пород и гидролизного лигнина с помощью окиси меди.** Григорьев А. Д., Пушкарева З. В. «Тр. Уральского политехн. ин-та», 1960, сб. 96, 8—18.—Приведены методика окисления материалов, содержащих лигнин (Л), с использованием окиси меди (I) в качестве окислителя, регенерирования окислителя и результаты получения ванилина (II). Показано, что при окислении с применением I получены выходы II, близкие к выходам II при нитробензольном методе, а именно из сосновых опилок 14—16%, из еловых опилок 18—20%, из гидролизного Л 2—3%, считая на Л. В последнем случае получается значительное кол-во так называемого «вторичного» щел. Л, т. е. Л, полученного при подкислении окисленного щел. р-ра. Показана возможность значительного сокращения кол-ва щелочи в сравнении с обычным купоросным методом. Оптимальные выходы II получены при использовании больших кол-в окислителя (180—200% по отношению к весу абсолютно сухой древесины) при 160—180° и 2—2,5 час. р-ции. Разработан метод и проект установки для получения II из древесных опилок хвойных пород и гидролизного лигнина с применением I. Приведена схема получения сырого II по разработанному методу. А. Хованская

6М27. **Сравнительное изучение методов получения ванилина из гидролизного лигнина и древесных опилок хвойных пород.** Григорьев А. Д. «Тр. Уральского политехн. ин-та», 1960, сб. 96, 4—7.—Опыты по получению ванилина (I) из указанного сырья проводили в лабор. автоклаве емк. 0,6 *л* с мешалкой с применением в качестве окислителя нитробензола (II) и гидроокиси меди (III) в щел. среде. Результаты опытов показывают, что II как окислитель имеет преимущества перед III. При окислении древесных опилок II был получен I с выходом до 18%, а с III до 14%. Замена II другими нитросоединениями приводит к резкому снижению выходов I. Выход I из лигнина (Л) древесных опилок выше, чем из гидролизного Л, но последний вполне пригоден для произ-ва I, вследствие своей дешевизны. Отмечено, что процесс окисления Л чрезвычайно чувствителен к изменению таких факторов, как мол. соотношения реагентов, т-ра, время р-ции и др. Истинный выход I необходимо определять путем его непосредственного выделения. А. Хованская

6М28. **Адсорбционная очистка фурфурола от продуктов его осмоления.** Холькин Ю. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. ж.», 1960, № 4, 131—133.—Приведены результаты опытов по адсорбционной очистке фурфурола (I) от продуктов его осмоления и методика исследования. Взятый для исследования технич. I хранился в течение 10 месяцев, имел темно-бурый цвет; содержание его в исследованных образцах составляло 95,6% (по бромид-броматному методу); $d_{20}^2$ 1,150; $n^{25}D$ 1,5214; величины оптич. плотности исходных образцов с использованием сине-зеленого светофильтра ($\lambda_{макс}$ 485 *мμ*) при длине кюветы 10 *мм* были в пределах 1,04—1,90. В качестве адсорбентов использовали $Al_2O_3$, CaO, MgO и сульфоуголь. Наиболее подходящим адсорбентом оказалась $Al_2O_3$, так как очищала I от смолистых в-в, снижала его кислотность до нейтр. р-ции, устраняя таким образом щел

деструкцию I. В результате адсорбционной очистки I $Al_2O_3$ получается I, имеющий слабо-желтую окраску; оптич. плотность очищ. I практически не отличается от оптич. плотности неосмолившегося технич. I и I-сырца. Автор отмечает, что при адсорбционной очистке получается I примерно такого же качества, что и I, получаемый путем вакуум-перегонки. А. Хованская

**6М29. Химическое превращение отходов древесины. Часть III. Получение и свойства оксиметилфурфурола.** Harris J. F., Saeman J. F., Zoch L. L. Chemical conversion of wood residues. Part III. Preparation and properties of hydroxymethylfurfural. «Forest Prod. J.», 1960, 10, № 2, 125—128 (англ.).—Оксиметилфурфурол (I) и его производные образуются при действии разб. р-ров минер. к-т на глюкозу и содержатся в р-рах, в варочных щелоках, гидролизатах древесины и гидролизатах крахмала. I получается в значительных кол-вах в качестве побочного продукта при произ-ве фурфурола и левулиновой к-ты. Новый способ получения чистого I состоит в следующем: р-р 30,6 ч. воды, 30,6 ч. сахара и 9,2 ч. NaCl нагревается до кипения (107°). После начала кипения осторожно добавляют HCl (110 *мл* к-ты на 1 *кг* р-ра), при этом хорошо размешивают реакционный р-р. Через 25 мин. после добавления к-ты к р-ру добавляют лед (100 *г* льда на 1 *кг* р-ра) и р-р охлаждают при работающей мешалке, затем его осторожно нейтрализуют 33,3%-ным едким натром, точно до pH 7. Нейтр. р-р фильтруют для удаления гуминовых и углеподобных в-в. Содержание I в р-ре $\sim$0,4—0,5%, выход от сахара $\sim$11—12%. I извлекают из р-ра экстракцией этилацетатом при т-ре $\leqslant$50° и выделяют из экстракта в чистом виде перегонкой в высоком вакууме в спец. вращающихся перегонных аппаратах или же в аппаратах с интенсивным перемешиванием перегоняемой жидкости. При 90°/12—15 *мм* рт. ст. сначала отгоняют воду и этилацетат, затем отгоняется и получается в твердом виде оксиацетилфуран, при остаточном давл. 100 μ перегоняется I. При первой дистилляции чистота I 85—95%, при повторной дистилляции содержание I достигает 99,0%. Приведены снимки и описание применяемых аппаратов для перегонки в вакууме. Приведена методика очистки I для изучения физ.-хим. свойств и применения для аналитич. целей. I получен в виде тонких игольчатой формы кристаллов с т. пл. 33,4 ± 0,15°. Сняты ИК-спектры сырого и очищ. I. Установлено наличие в качестве примеси 2-оксиацетилфурана. I устойчив при хранении в темноте даже при 38°. Часть II см. РЖХим, 1960, № 19, 78871.
А. Закощиков

**6М30. Сушка кормовых дрожжей распылением.** Борде И. И., Бирюков В. И. «Гидролизн. и лесохим. пром-сть», 1960, № 6, 10—11.—Приведена схема и описание опытной распылительной установки (РУ). Установлено, что при сушке кормовых дрожжей в опытной РУ дымовыми газами с высокой начальной т-рой качество сухого продукта вполне соответствовало технич. условиям. Удовлетворительные результаты распыления дрожжевой суспензии получаются при окружных скоростях центробежных дисков 60—70 *м/сек.* Влагосъем с 1 $м^3$ сушильной камеры в час в опытах составлял 16—20 *кг*, расход тепла 800—1000 *ккал* на 1 *кг* испаренной влаги. Начальная т-ра сушильного агента 400° не является предельной и может быть повышена. Производительность сушилки может быть увеличена путем применения многоярусных дисков. Из выводов авторов

---

**6М31. Способ сухой перегонки несортированной древесины и подобных органических материалов.** Louňa Arnošt. Způsob suché destilace netříděho dřeva a podobných organických hmot. Чехосл. пат. 92446, 15.10.59.—При перегонке различного размера и влажности древесины (Д) сырую Д или отходы Д обугливают в угольной куче, в печах или в ретортах ускоренным способом при $\sim$300°, экзотермич. р-ция при этом протекает за 1,5—3 часа после начала нагрева. При таком способе перегонки можно перегонять Д любой влажности, брать смеси разных видов Д, самых различных размеров и разной влажности. Ф. Нарина

**6М32. Водная композиция, состоящая из аммиака и фенолятов тяжелых металлов смеси полихлорфенолов.** Hager Bror Olpf. Aqueous composition consisting of ammonia and a heavy metal salt of mixed polychlorophenols. Пат. США 2908607, 13.10.59.—Для консервирования древесины и волокнистых материалов органич. происхождения предложен состав, в который входят водн. аммиачный р-р фенолятов Cu (или Zn, Cd, Co, Ag), не менее двух различных полихлорфенолов, напр. три-, тетра-, или пентахлорфенола. При применении фенолятов Cu кол-во металла в 2—20 раз больше стехиометрического. Пример состава (в %): Cu 0,2—0,3, смеси полихлорфенолов 0,15—0,3 (до 1,5), $NH_3$ 0,45, $CO_2$ 0,4. Н. Рудакова

**6М33. Способ производства препаратов богатых метакрезолом или чистого крезола из технических смесей фенолов.** Busch Heinz, Prinz Helmut. Způsob získání výrobků bohatých m-kresolem nebo čistého *m*-kresolu z technických směsí fenolů. Чехосл. пат. 92950, 15.12.59.—Для произ-ва *м*-крезола (I) или препаратов, богатых им, смесь, содержащую <60% I, обрабатывают безводн. ацетатом натрия и к реакционной смеси сразу после образования продукта р-ции прибавляют разбавитель. Кол-во добавляемого разбавителя должно снижать скорость р-ции настолько, чтобы масса все время оставалась в состоянии, при котором возможно перекачивание насосом; затем массу центрифугируют и из полученного соединения выделяют I разложением водой или бензином. В качестве разбавителя применяют углеводороды с 5—10 атомами C или хлорированные углеводороды. Пример. 5 *кг* технич. смеси крезолов с содержанием 37% I смешивают с 4,5 *кг* регенерированного безводн. ацетата натрия при 15° до тех пор, пока смесь при повышении т-ры не загустеет. После добавления бензина 1,9 *кг* марки 90 с т. кип. 140° сразу центрифугируют и трижды промывают всегда по 1,9 *кг* такого же бензина. Из 5,07 *кг* продукта получают после его разложения водой 1,02 *кг* 99%-ного I. Ф. Нарина

**6М34. Способ придания древесине огнестойкости.** Goldstein Irving S., Dreher William A. Method of imparting flame retardance to wood. [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2917408, 15.12.59.—Древесину (Д) пропитывают водн. р-ром, содержащим 10—25 (оптимально 17,5—25) вес. % дициандиамида (I) и фосфорной к-ты (II); мол. отношение I : II должно быть 1 : 1—2 : 1. Растворяют I в нагретой до 50—60° воде и медленно добавляют II. Перед пропиткой Д вакуумируют (550—660 *мм* рт. ст.) в течение 15 мин.—1 часа, после чего в аппарат заливают р-р, нагревают до 25—100°, поднимают давление до 8,8—14 *кг/см²* и выдерживают в этих условиях $\sim$1,5—3 часа. После пропитки Д сушат при 40—70°; для закрепления I и II на Д и образования соединений невыщелачиваемых водой Д выдерживают 15—25 час. при 70° и затем 4—12 час. при 90°. Огнестойкость Д обеспечивается при содержании в ней в-в, адсорбированных из р-ра I + II, $\geqslant$ 17,5%. Кроме огнестойкости Д после обработки приобретает свойство сохранять свои размеры при увлажнении и сушке. Для предохранения Д от поражения грибками в водн. пропитывающий р-р вводят в кол-ве 2—5 вес. % фунгицид (напр., соль Болидена, Эрдалита и CZC, представляющих физ. смеси соответственно соединений Cr, Zn и As; Cr, Cu и As; Cr и $ZnCl_2$). А. Попов

**6М35. Способ гидролиза растительных материалов.** Шнайдер Е. Е., Чепиго С. В., Шпунтова М. Е. Авт. св. СССР. 123890, 9.11.59.—С целью преду-

преждения обугливания полисахаридов при гидролизе растительных материалов (РМ) газообразным $SO_3$ предложено обрабатывать влажный (влажность ⩽ 5—20%) РМ смесью $SO_3$ и воздуха при соотношении ⩽ 1 : 10 по объему. Относительно небольшая (∼10%) конц-ия $SO_3$ в газовой смеси регулирует скорость образования $H_2SO_4$ и равномерное распределение $SO_3$, а следовательно, и $H_2SO_4$ в РМ. Тепло экзотермич. р-ции отводится большим кол-вом воздуха, исключая обугливание РМ из-за повышения т-ры. Режим т-ры регулируется изменением конц-ии $SO_3$ в газовой смеси. Обработку проводят в аппаратах для проведения р-ции во взвешенном или в «кипящем» слое или во вращающихся аппаратах. Ю. Чельцова

**6М36. Способ ректификаций сырого спирта из сульфитных отработанных щелоков или гидролизного спирта в одну стадию.** Michalič Gabriel. Spôsob rafinácie surového sulfitového alebo hydrolýzneho liehu v jednom chode. Чехосл. пат. 90019, 15.05.59.—Указанный спирт-сырец содержит обычно 2—7% метанола, удаление которого при ректификации этого типа спиртов в старой аппаратуре и при старой технологии весьма затруднителен. По предлагаемому способу из загрязнений этих спиртов прежде всего удаляют метанол; для его полного удаления (перед удалением остальных загрязнений) применяют нормальной конструкции эпюратор или колонку с малым числом (20—30) тарелок. Остальные примеси отгоняют после удаления метанола, применяя ректификационную колонну нормальной конструкции. Ф. Нарина

---

См. также: Терпены и их превращения: восстановление Na в водном аммиаке 6Ж315; р-ция норборнеола и норборнилена с $HNO_2$ и $H_2SO_4$ 6Ж316; фотохимия вербенона 6Ж318. Достижения в химии сесквитерпенов 6Ж321. Исследования в области смоляных к-т: 6Ж324, 6Ж325, 6Ж326, 6Ж327. Пропитка древесины 6П12. Скорость кислотного гидролиза целлюлозы 6Р107

## ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

**6М37. О возможных путях переработки бурого угля в Польше.** Rosiński Stefan. O możliwościach przeróbki węgla brunatnego w Polsce. «Chemik», 1960, 13, № 7-8, 279—282 (польск.).—Показано, что по запасам бурых углей (∼1,7 млрд. *т*), масштабам их годовой добычи и технико-экономич. соображениям целесообразно в ближайшие годы развивать только газификацию этих углей на паро-кислородном дутье под давлением. К. З.

**6М38. Бурые угли Майкюбенского бассейна и пути их рационального использования.** Азербаев И. Н., Соломин А. В., Молчанова Т. Х. В сб. «Производит. силы Центр. Казахстана». Т. 4. Алма-Ата, АН КазССР, 1959, 279—289. Дискус., 306.—Общие запасы бурых углей в Майкюбенском бассейне составляют 13 млрд. *т*. Это в основном малозольные (10—15%) низкосернистые (0,2—0,8%) бурые угли с высокой степенью метаморфизма, которые рекомендуется рассматривать как химико-энергетич. сырье; полукокс из этих углей может быть использован в качестве отощающей добавки к карагандинским углям при произ-ве металлургич. кокса. Д. Цикарев

**6М39. Химико-петрографическая характеристика углей нижнего карбона северо-востока Татарии и Южной Удмуртии.** Шубаков Г. Н. В сб. «Материалы 1-й конференции молодых научн. работн. г. Казани». [№ 1]. Секц. геол. Казань, 1959, 21—25.—Исследованные угли характеризуются средними значениями (в %) зольности 15—17, влажности 4—5, содержания S 3—4 и выхода летучих 40—45. По данным анализа угли относятся к гумусовым, каменным и длиннопламенным. И. Богданов

**6М40. Изучение газа угольных шахт. III—IV. О состоянии газа, содержащегося в угольных пластах 2—3.** Araki Harumi. «Кюсю кодзан гаккайси, J. Mining Inst. Kyushu», 1959, 27, № 11, 463—473; № 12, 528—531 (японск.).—Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 17, 70858.

**6М41. Детальные исследования взрыва угольной пыли. Сообщение 3. О нижнем пределе взрываемости взвеси пыли угля и породы в рудничном газе.** Ishihama Wataru, Okada Toshinori, Yoshida Yoshikazu. «Хоккайдо кодзан гаккайси, J. Mining Inst. Hokkaido», 1959, 15, № 5, 147—158 (японск.; рез. англ.).—Сообщение об эксперим. работе по определению в описанной ранее камере нижнего предела воспламенения смесей угольной пыли, пыли горной породы, метана и воздуха. Опыты показали, что угольная пыль благоприятствует, а пыль, горной породы тормозит воспламенение рудничного газа. Сообщение 2 см. РЖХим, 1960, № 5, 19279. И. Б.

**6М42. О метанообразовании в углях в связи с внезапными выбросами угля и газа в шахтах.** Мюллер Р. Л., Попов В. С. «Тр. Ин-та горн. дела, Сиб. отд. АН СССР», 1960, вып. 3, 204—224.—Явление внезапных выбросов угля и газа рассматривается как результат хим. процессов разложения угля, происходящих внутри участков пласта с уплотненной газонепроницаемой оболочкой и сопровождающихся образованием $CH_4$ и резким увеличением объема, обусловливающим взрывной характер процесса. Д. Цикарев

**6М43. Роль сульфирования в процессе самовозгорания углей.** Bylo Z. The role of sulphonation in the spontaneous ignition of coals, «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. techn.», 1960, 8, № 2, 107—114 (англ.; рез. русск.).—Несклонные к самовозгоранию угли после сульфирования конц. $H_2SO_4$ при 100° легко самовозгораются на воздухе. После удаления сульфогрупп это свойство исчезает. На основании этого автор склонность углей к самовозгоранию приписывает наличию сульфогрупп, образующихся за счет окисления $FeS_2$ в $FeSO_4$ и $H_2SO_4$ и последующего сульфирования органич. в-ва углей. Н. Гаврилов

**6М44. Об изменении теплотворной способности угля бассейна Дзёбан [Япония] под влиянием выветривания.** Кавахаси Нобору. «Нэцу канри, Heat Engng», 1959, 11, № 89, 29—41 (японск.)

**6М45. Химический состав шунгита, его свойства и применение.** Сиверцев А. П. «Тр. Всес. н.-и. ин-та переработки и использования топлива», 1959, вып. 8, 14—20.—Найден следующий хим. состав шунгита (Ш) Шуньгского месторождения (в вес. %): влажность 7,1; зольность 36,79—38,76; выход летучих 3,94—3,95; $S_{общ}$ 3,77—3,78; С 56,21—58,06; содержание V 0,13; теплота сгорания 4587—4596 *ккал/кг*. Окисление Ш водухом или $O_2$ начинается при т-рах >400°. Шлакование Ш близко к области средней интенсивности шлакообразования. Реакционная способность кокса Ш по $CO_2$ при 900° 62%, при 1200° 98,3%. И. Богданов

**6М46. Направления в технике обогащения угля.** Имаицуми Т. В сб. «Обогащение и брикетир. углей», Вып. 10. М., Госгортехиздат, 1959, 93—97.—Приведены различные статистич. материалы по вопросу обогащения угля в Японии. И. Богданов

**6М47. Современное состояние и направления развития углеобогащения.** Ushio Hiroe «Кору тару, Coal Tar», 1959, 11, № 12, 761—768 (японск.)

**6М48. Расширение сырьевой базы коксования за счет высокозольных углей.** Правдухин В. А. В сб. «Производит. силы Центр. Казахстана». Т. 4. Алма-Ата, АН КазССР, 1959, 47—59. Дискус., 115—128.—Показана возможность расширения сырьевой базы кок

сования в Карагандинском бассейне за счет применения обогащения мелких классов труднообогатимых высокозольных и высокосернистых углей в центрифугах и гидроциклонах. Д. Цикарев

**6М49. Изучение обогатимости куу-чекинских и экибастузских углей.** Краузе Ю. О. В сб. «Производит. силы Центр. Казахстана». Т. 4. Алма-Ата, АН КазССР, 1959, 38—46. Дискус., 115—128.—На основании анализа результатов исследований различных авторов сделан вывод о необходимости применения для обогащения куу-чекинских углей пневматич. способа. Рекомендуется селективная выемка углей с помощью экскаватора-струга в Экибастузском месторождении и их газификация в необогащенном виде в районе добычи. Д. Цикарев

**6М50. Обогащение угля в Бельгии.** Вантер Ж., Бюртон Г. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 12. М., Госгортехиздат, 1959, 51—61

**6М51. Развитие углеобогащения в Голландии.** Крийгсман С. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 13. М., Госгортехиздат, 1960, 64—73

**6М52. Развитие углеобогащения в ФРГ.** Мейер Г. А. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 12. М., Госгортехиздат, 1959, 62—65

**6М53. Обогащение разубоженного угля на разрезах комбината Челябинскуголь.** Берменсон Б. В. Тр. 1-ой Всес. научно-техн. конференции по гидравл. добыче угля. М., 1959, 641—644

**6М54. Совершенствование процессов обогащения углей на Карагандинских обогатительных фабриках.** Рубан В. А. «Уголь», 1960, № 7, 35—36

**6М55. Опробование постели противоточной отсадочной машины мелкого зерна на Череповецкой углеобогатительной фабрике.** Давыдков Н. И., Черткова А. К. «Кокс и химия», 1960, № 8, 12—16.—Исследования показали, что на противоточных отсадочных машинах можно получить сравнительно чистые концентрат, породу и промпродукт. Опробование проводилось на машине площадью отсадочного сита 9,7 *м²*, с размером отверстий 8 *мм*, при числе пульсаций 45 в 1 мин.; продукт разгружался автоматически регулятором типа «Гипрококс». Для получения промпродукта без фракции породы необходимо предусмотреть дополнительное удаление породы перед перегородкой между породным и промпродуктовым отделениями и подачу этого продукта как циркуляционной нагрузки в голову отсадочной машины. В. Ермолова

**6М56. Обогатительная фабрика Шимицузава для обогащения неклассифицированных углей.** Арига П., Йомо И. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 11. М., Госгортехиздат, 1959, 56—59.—Даны описание ф-ки, схема обогащения, баланс продуктов обогащения и их зольность. И. Богданов

**6М57. Гидростатические весы и их использование для контроля работы углеобогатительных фабрик.** Radek O. Hydrostatické váhy a jejich použití při kontrole provozu uhelných prádel. «Paliva», 1960, 40, № 7, 212—215 (чешск.; рез. нем., русск.).—Описан способ определения зольности углей и продуктов их обогащения с помощью гидростатич. весов, в частности полуавтоматич. весов венгерской конструкции; описан также способ двойного взвешивания на этих весах — в воде и в солевом р-ре уд. в. 1,2 — позволяющий определять не только зольность, но и влажность угля. Требуемая для определения навеска угля 3 *кг* (с размером зерна 0—10 *мм*); время анализа 2—6 мин. Даны практич. указания по применению этого способа для контроля произ-ва на углеобогатительных фабриках. К. З.

**6М58. Центрифугальная машина УЦМ-3.** Рафаэльян С. Д. «Тр. 1-ой Всес. научно-техн. конференции по гидравл. добыче угля». М., 1959, 699—704.—Испытание горизонтально-шнековых центрифуг (Ц) УЦМ-1 при гидравлич. добыче угля показало, что они успешно проводят обезвоживание мелких концентрата и промпродукта, шлама, флотоконцентрата и хвостов флотации. Сочетание принципов отстойной Ц с фильтрацией в одном роторе позволяет снизить влажность осадка в Ц УЦМ-3 на 2—3% по сравнению с Ц УЦМ-1, имеющей чисто отстойный ротор. И. Богданов

**6М59. Термическая сушка угля в сушилках конвейерного типа.** Бирюков А. И. «Тр. 1-ой Всес. научно-техн. конференции по гидравл. добыче угля». М., 1959, 716—719.—Приведены результаты испытания сушилки-конвейера СУ-1 на угле крупностью 0—100 *мм*. При соотношении мелкого угля до 50—60%, влажности исходного продукта 15% и т-ре дымового газа 500° производительность сушильной установки составила 40 *т/час*. При влажности > 15% наблюдалось залипание сетки конвейера. И. Богданов

**6М60. Уменьшение влажности обогащенного угля.** Холл Д. А., Макферсон Х. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 11. М., Госгортехиздат, 1959, 60—65.—В лабор. и полупромышленных условиях изучено влияние на содержание влаги в кеке добавки во флотационный концентрат некоторых реагентов (крахмал, известь, масло и др.). Наибольшее снижение влаги в концентрате составило 2—3%. И. Богданов

**6М61. Технико-экономические показатели работы сушильных установок для обезвоживания обогащенных углей в Донецком бассейне.** Сект П. Е., Тесленко Ф. Ф., Ткачев С. Ф., Левин С. А., Кузнецов Е. Г. «Кокс и химия», 1960, № 9, 47—50.—Сушильные установки углеобогатительных ф-к Донбасса, оборудованные трубами-сушилками, работают с низкими показателями и не обеспечивают требуемых кондиций отгружаемого концентрата по содержанию влаги. По всем технико-экономич. показателям они уступают показателям установок барабанного типа. Малая загрузка труб-сушилок, сжигание в топках спекающихся углей, сезонная работа, несовершенство оборудования и неудовлетворительный технологич. режим определяют неэффективную работу сушилок этого типа. Коренное улучшение работы таких сушилок может быть достигнуто после их технич. реконструкции. В. Ермолова

**6М62. Некоторые данные по центрифугам для обезвоживания углей.** Kmošták J., Klega V. Některé poznatky z OKR s odvodňováním koksárenského uhlí v odstředivkách. «Paliva», 1960, 40, № 7, 207—212 (чешск.; рез. русск., нем.).—Дана сравнительная (технич. и экономич.) оценка центрифуг систем Summy, Humboldt и Wedag для обезвоживания местных коксующихся углей. Сделан вывод о предпочтительности центрифуги системы Humboldt. К. З.

**6М63. Обогащение новыми центробежными методами. Основы центробежных процессов.** Голосов С. И. «Тр. 1-ой Всес. научно-техн. конференции по гидравл. добыче угля». М., 1959, 754—759.—Приведены ф-лы для расчета потребных затрат энергии и скорости частиц и краткие итоги испытания модели центрифуги с внутренним диам. 200 *мм* и длиной барабана ~130 *мм*. Барабану сообщалось 2900 об/мин, а разгрузочному диску 2300 об/мин, что обеспечивало давл. в 1,5 *ат*. И. Богданов

**6М64. Сушка углей в «кипящем» слое.** Бейлин М. И. «Кокс и химия», 1960, № 9, 10—15.—Опыты, проведенные на лабор. установке, показали, что при указанном методе сушки снижается уд. расход топлива и энергии, повышается равномерность сушки и снижаются эксплуатационные затраты, так как процесс поддается полной механизации и автоматизации. В. Ермолова

**6М65. Флотация угля в аэролифтных машинах.** Рожнов В. Е. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 11. М., Госгортехиздат, 1959, 28—33.—Предложена конструкция нового типа аэратора (АЭ), обеспечивающего хорошее диспергирование воздуха и перемеши-

вание пульпы. Рекомендуются следующие параметры для проектирования пневматич. флотационной машины с новым типом АЭ: диам. АЭ 18—20 *мм*, угол при вершине конич. вкладыша АЭ 75°, миним. расстояние между АЭ 200 *мм*, расстояние от выходной щели АЭ до дна ванны 50—60 *мм*, рабочее давление в коллекторе 0,8—1,0 *ати*, расход воздуха на 1 *м* длины ванны 1,5—2,0 *м³/мин* при крупности угля 0—1 *мм*.

И. Богданов

6М66. **О методе оценки и сравнения флотируемости углей разной степени углефикации.** Шебанов В. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Горн. ж.», 1959, № 3, 152—159.—Приводятся доказательства того, что угли высокой степени углефикации могут флотироваться также успешно, как и коксовые. Оценку флотируемости рекомендуется проводить по результатам реального флотационного процесса. И. Богданов

6М67. **Исследование ряда продуктов лесохимической промышленности в качестве реагентов для флотации угля.** Офенгенден М. Е. «Тр. Донецк. индустр. ин-та», 1959, **29**, 33—44.—Лабораторные исследования показали возможность применения в качестве вспенивателей при флотации углей скипидаров, выделенных при сухой перегонке пневого осмола и других видов смолистой сосновой древесины, а также ряда других продуктов лесохимии (фракция до 150° при получении галипота, смесь фракций кубовых остатков очистки скипидаров). Д. Цикарев

6М68. **Методы улучшения флотации карагандинских углей.** Классен В. И. В сб. «Производит. силы Центр. Казахстана». Т. 4. Алма-Ата, АН КазССР, 1959, 32—37. Дискус., 115—128.—Промышленные опыты показали возможность повышения эффективности обогащения мелких классов коксующихся углей за счет применения в качестве флотореагентов смеси кубовых остатков (отходы произ-ва сульфатного скипидара-сырца) с керосином или полимером (остаток от произ-ва изооктилена), а также путем замены механич. флотомашин аэролифтными и применения орошения пены водой. Д. Цикарев

6М69. **Внедрение рациональной схемы флотации на обогатительной фабрике Щербиновского коксохимического завода.** Ельяшевич М. Г., Зозуля И. И., Одинцов Н. В., Наумов Н. Г. «Кокс и химия», 1960, № 9, 6—10.—Показано, что в ряде случаев при флотации труднофлотируемых углей, содержащих большое кол-во сростков и свободных минер. примесей, рациональным является применение схемы с перечисткой части (40—50%) основного флотоконцентрата. Перечистка осуществляется в одной 6—8-камерной флотомашине. Использование в качестве собирателя и вспенивателя сульфированного керосина и синтетич. спирта с 6—7 атомами С в молекуле позволяет при данной схеме одновременно повысить производительность флотомашин на 40%, снизить зольность концентрата с 9,5 до 8,2—8,5% и повысить зольность хвостов до 60—70%. Получение высокозольных хвостов позволяет осуществить замкнутую водношламовую схему по воде и твердому и значительно сократить потери горючей массы. В. Ермолова

6М70. **Новая схема подготовки шлама для флотации.** Ситало М. В., Еленский Ф. З. «Кокс и химия», 1960, № 8, 16—17.—По новой схеме, принятой в углеобогатительном цехе Запорожского коксохим. з-да, сгущенный продукт из радиальных сгустителей самотеком направляется в общий сборник, откуда насосом подается в коллектор, распределяющий пульпу по сгустительным воронкам. В сборнике осуществляется усреднение пульпы, что позволяет стабилизировать питание всех флотомашин сгущенным шламом постоянного гранулометрич. состава и одинаковой зольности. В результате выход хвостов флотации несколько уменьшился и повысилась их зольность. Улучшилась работа шламовых отстойников, снизилось содержание твердого в воде, сбрасываемой из отстойников, высвободилась часть дорогостоящего и быстроизнашивающегося оборудования. В. Ермолова

6М71. **Переработка и использование топлив. Сообщение 4. Исследование по брикетированию углей с применением сульфитных щелоков.** Ledent P., Marcourt M. Utilisation et valorisation. 4-e commun. Contribution a l'etude de l'agglomeration par la lessive sulfitique. «Bull. techn. houille et dérives», 1960, № 18, p. 547—560, ill. (франц.).—Приведены результаты лабор. опытов по брикетированию смесей шлама, жирного, длиннопламенного и тощего углей с сульфитным щелоком в качестве связующего. Изучено влияние влажности, кол-ва связующего, давления прессования и гранулометрич. состава. Описана лабор. сушилка для сушки брикетов в псевдоожиженном слое с применением подогретого песка в качестве твердого теплоносителя. Сообщение 3 РЖХим, 1960, № 15, 62780.

Б. Мокршанский

6М72. **Вопросы рентабельности брикетирования бурых углей Днепровского бассейна.** Крохин В. Н. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 12. М., Госгортехиздат, 1959, 30—35

6М73. **Разогрев, бертинирование и низкотемпературное горение в псевдоожиженном слое типичных марок углей Западной Сибири.** Яворский И. А. В сб. «Вопр. энерготехнол. использования топлив Сибири». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 5—22.—Разогрев углей в среде топочных газов при высоких т-рах может привести к самовоспламенению. Поэтому для обеспечения качеств. бертинирования необходимо устанавливать для каждого топлива четкие предельные т-ры теплоносителя и время выдержки при них.

И. Богданов

6М74. **Терминология коксохимического производства.** Дмитриев М. М. «Кокс и химия», 1960, № 9, 55—57.—Учитывая предстоящий пересмотр и переиздание Правил технич. эксплуатации коксохим. з-дов и издание Справочника коксохимика, автор считает целесообразным обсуждение вопроса терминологии коксохим. произ-ва на страницах журнала «Кокс и химия». В. Ермолова

6М75. **Симпозиум по коксованию углей.**— Symposium on Coal Carbonization. Fuel Res. Inst., Jealgora, India, March, 1957, «J. Mines, Metals and Fuels», 1959, **7**, Spec. number, 1—377 (англ.).—Перечень докладов, представленных на симпозиуме по коксованию углей, проходившем в марте 1957 г. в Центральном Ин-те исследования топлив (Индия). Д. Цикарев

6М76. **Получение металлургического кокса из углей Иркутского бассейна и отходов полукоксового производства.** Анненкова В. З. «Изв. Сибирск. отд. АН СССР», 1960, № 7, 53—60.—При ящичных коксованиях (по методике автора) на коксохим. з-де получен металлургич. кокс из смеси иркутских газовых и длиннопламенных углей с добавкой 20% полукокса и 8% пека. Исследовано влияние на качество кокса помола шихты, степени ее уплотнения и кол-ва добавляемого пека и полукокса. Д. Цикарев

6М77. **Термическая обработка углей в «кипящем» слое перед коксованием.** Старке Э. П. В сб. «Материалы 3-й Научно-техн. конференции молодых ученых, 1957». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 149—157.—Опытами на лабор. установке показано, что термообработка углей в псевдоожиженном слое в среде $N_2$ при т-рах 220—400° улучшает их коксуемость.

Д. Цикарев

6М78. **Перспективы производства металлургического кокса из углей Центрального Казахстана.** Сиченко В. К. В сб. «Производит. силы Центр. Казахстана». Т. 4. Алма-Ата, АН КазССР, 1959, 272—278. Дискус., 306.—Приведены характеристика сырьевой базы углей для коксования, а также перспектива развития добычи и обогащения углей и произ-ва кокса

к 1965 г. Отмечается высокая экономич. эффективность использования обогащенных карагандинских углей для произ-ва кокса в Центральном Казахстане и на Южном Урале. Д. Цикарев

6М79. **Влияние скорости коксования и насыпного веса на качество кокса.** Kunc J., Charvát Vl. Vliv rychlosti koksování a sypné váhy na jakost koksu. «Paliva», 1960, 40, № 6, 181—186 (чешск.; рез. русск., нем.).—Считают, что как трещиноватость, так и мелочь кокса зависят от кол-ва тепла, затраченного на коксование шихты. Оно пропорционально произведению насыпного веса и скорости коксования. Это правило иллюстрировано эксперим. данными. Из резюме авторов

6М80. **О методе определения реакционной способности кокса.** Петренко И. Г. Кокс и химия, 1960, № 9, 27—29.—Отметив существенные недостатки современных методов определения реакционной способности кокса автор дает рекомендации, касающиеся параметров и условий, которые должны быть учтены при разработке нового метода оценки хим. активности кокса на основе результатов проведенных за последние 20 лет исследований в области механизма топохим. р-ций, протекающих при взаимодействии газов с твердым топливом. Библ. 13 назв. В. Ермолова

6М81. **О сбыте кокса.** Burden F. A., Rose D. G. Coke in a changing mazket. «Publ. Instn Gas Engrs», 1960, № 571, 31 pp., ill. (англ.)

6М82. **Исследования оснований каменноугольной смолы. Гомологи пиридина, содержащиеся в техническом коллидиновом масле.** Chikaki H., Ishizu K., Yamamoto Y., Uyeda I., Kawakami H., Yamada K., Honda Y., Okamoto I., Morita F., Nishimura M., Hatano M., Suko M., Nagahisa Y. «Кору тару, Coal Tar», 1959, 11, № 8, 481—483 (японск.)

6М83. **Анализ компонентов каменноугольной смолы в УФ-спектре. Части 6, 7, 8.** Takeuchi Tsugio, Tanaka Shigeyuki. «Кору тару, Coal Tar», 1959, 11, № 1, 27—30; № 2, 89—94; № 3, 135—139 (японск.).— Часть 5 см. РЖХим, 1961, 4М56.

6М84. **Приведение вязкости смолы в соответствие с внешней температурой при поверхностной обработке дорог.** Berneis K. Die Aequiviskositätstemperatur und die Anpassung der Teerviskosität an die Aussentemperatur bei Oberflächenbehandlungen. «Strasse und Verkehr», 1960, 46, № 1, 17—19 (нем.).—Для характеристики смолы как материала для дорожных покрытий применено определение т-ры эквивалентной вязкости (ТЭВ), т. е. р-ры, при которой данная смола вытекает за 50 сек. из вискозиметра. При обработке эксперим. результатов в координатах ТЭВ — внешняя т-ра, для поверхностной обработки подбирают смолы, соответствующие по вязкости данным климатич. условиям. При т-ре воздуха 30° применяют смолы с ТЭВ 40,5—41°, что соответствует вязкости от 300 до 500 сек. по стандартному дорожному вискозиметру при 30°. А. Агроскин

6М85. **К статье М. И. Люкимсона «Получение фенола из фенолятов натрия продувкой доменным газом или продуктами горения доменного газа».** Радиловский А. А. «Кокс и химия», 1960, № 8, 52—53.—В дополнение к предложению М. И. Люкимсона (РЖХим, 1960, № 7, 28072) рекомендуется применить каустификацию щел. содового р-ра по известковому способу с использованием слабого каустич. р-ра на месте в процессе получения фенолятов натрия. Д. Цикарев

6М86. **К вопросу получения сульфата аммония из аммиака коксового газа.** Чертков Б. А. «Кокс и химия», 1960, № 9, 44—46.—Предлагается использовать конц. аммиачную воду коксохим. з-да для улавливания $SO_2$ из отходящих газов какого-либо соседнего произ-ва с целью получения р-ра сульфит-бисульфита аммония, который может быть переработан в сульфат аммония и элементарную S путем разложения при повышенной т-ре. Показана схема движения материальных потоков и последовательность отдельных операций в предлагаемом способе. В. Ермолова

6М87. **Использование этилена коксового газа.** Бродович А. И. «Ж. Всес. хим. о-ва» (бывш. «Хим. наука и пром-сть»), 1960, **5**, № 1, 42—48.—Обзор методов использования этилена коксового газа. На з-дах с улавливанием продуктов при обычном давлении рекомендуется получать дихлорэтан или этиленхлоргидрин. На з-дах, где применяется передача коксового газа на дальнее расстояние под давлением, целесообразно получать этанол сернокислотной гидратацией или адсорбционным методом выделять конц. этиленовую фракцию для органич. синтезов. И. Богданов

6М88. **Распределение коксового газа по простенкам печей при сдвоенной газоподводящей арматуре.** Вольфовский Г. М., Иванов А. И. «Кокс и химия», 1960, № 8, 21—24.—Отмечается, что применение сдвоенной газоподводящей арматуры на коксовых печах системы ПВР затрудняет регулировку подачи газа в простенки. Д. Цикарев

6М89. **Общий обзор методов извлечения бензола из каменноугольного газа.** Scott Thornton. Recovery of benzole from coal gas — a general review of methods. «Gas J.», 1960, **303**, № 5061, 300, 303—307 (англ.).— Библ. 12 назв.

6М90. **Бесфорсуночный абсорбер Вентури для поглощения аммиака из коксового газа.** Семенов П. А., Туманов Ю. В., Чехов О. С. «Кокс и химия», 1960, № 8, 34—37.—Отмечено, что для поглощения $NH_3$ из коксового газа серной к-той целесообразно применять бесфорсуночный абсорбер Вентури, в котором жидкость инжектируется самим газовым потоком. В результате исследования влияния угла конусности диффузора на сопротивление и массопередачу в абсорбере Вентури установлено, что чем больше орошение и скорость газа, тем значительнее снижение потерь напора с увеличением угла конусности; для всех конструкций абсорберов Вентури, работающих при плотностях орошения $> 3—4$ *л/нм*$^3$, рекомендуется применять угол конусности 30°. Для поглощения $NH_3$ из коксового газа предлагается применять двухступенчатый абсорбер. При скорости газа в горловине трубы 40 *м/сек* и орошении 6—7 *л/нм*$^3$ к-ты на каждой ступени к. п. д. всего аппарата составит 99—99,5% при общем сопротивлении 350—400 *мм* вод. ст. Размеры аппарата при производительности 40 000—45 000 *м*$^3$*/час* следующие: высота 6,0—6,5 *м*; диам. корпуса 2,0—2,2 *м*; угол конусности диффузора 30°. В. Ермолова

6М91. **Использование газов доменных и коксовых печей на металлургических заводах Японии.** Kitagawa Yoji. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 7, 453—474 (японск.)

6М92. **Вопросы экономической эффективности использования коксового газа в промышленности и в быту.** Введенский П. И., Гарев Л. П., Ахтырченко А. М., Аленина М. Т. В сб. «Комплексн. использование горючих газов Украины. Природн. и пром. газы». Киев, АН УССР, 1960, 249—257

6М93. **О структуре каменноугольного пека. I. Кислые и основные компоненты пека и его фракций.** Greenhow E. J., Smith J. W. The structure of coal — tar pitch. I. Acidic and basic compounds in pitch and pitch fractions. «Austral. J. Appl. Sci.», 1960, 11, № 1, 169—179 (англ.).—Изучению подвергнуты пеки из смолы коксовых и ретортных печей и полукоксования бурого угля. Из образцов пеков выделены фракции: растворимая в петр. эфире (кристаллоиды), нерастворимая в петр. эфире, но растворимая в бензоле (резиноиды), растворимая и нерастворимая в пиридине (I). В пеке и во фракциях потенциометрич. титрованием р-ра или суспензии образца (0,1 *г*) в I (20 *мл*) 0,2 н. р-ром Na-аминоэтоксида в этилендиамине определено

содержание фенольных OH. Аналогичным образом методом обратного титрования избытка 0,1 н. р-ра $HClO_4$ в лед. $CH_3COOH$, добавленного к р-ру или суспензии образца в смеси 2 ч. $CH_3COOH$ и 1 ч. диоксана, определено содержание N-оснований. Мол. веса определены эбулиоскопически в р-ре I. Найдено, что 40—68% кислорода растворимой в бензоле и 28—63% растворимой в I фракции приходится на фенольные OH. На основании исследований пек рассматривается как р-р полярных соединений среднего мол. веса, преимущественно фенольного или основного характера, в неполярной фракции, идентичной с фракцией кристаллоидов. С. Розенфельд

**6M94. Сооружение и ввод в эксплуатацию коксовых печей.** Goto H. «Нихон гасу кёкайси, J. Japan Gas Assoc.», 1959, 12, № 12, 24—30 (японск.)

**6M95. Автоматизация контроля гидравлического режима коксовых печей.** Коган Л. А., Топчий М. П. «Кокс и химия», 1960, № 8, 25—28.—Приведены принципиальная схема и описание основных узлов успешно проверенной в промышленных условиях схемы автоматизации контроля гидравлич. режима коксовых печей типа ПК. Д. Цикарев

**6M96. Контроль равномерности работы коксовых батарей.** Medřický Zdeněk. Kontrola rovnoměrnosti provozu na koksárenských bateriích. «Paliva», 1960, 40, № 7, 216—217 (чешск.).—Краткое сообщение об успешно внедряемом автоматизированном контроле процессов выдачи кокса из печных камер и его тушения. Получаемые диаграммы позволяют судить о равномерности проведения этих процессов и соответствия их установленным графикам. К. З.

**6M97. Автоматическое регулирование режима обогрева коксовых печей.** Никитин Ю. К. «Кокс и химия», 1960, № 9, 19—21.—Описаны работы, выполненные для составления поправочных таблиц в дополнение к схеме автоматич. регулирования гидравлич. и теплового режимов с помощью вращающихся пластин в отверстиях клапанов для воздуха. Приведены ф-лы, по которым подсчитываются объемы влажных газов при фактич. условиях эксплуатации, расход коксового газа, а также поправочный коэф., вводимый в ур-ние для перехода от объемов, приведенных к нормальным условиям, к объемам, которые должны быть зафиксированы при помощи измерительных шайб. В. Ермолова

**6M98. Расход тепла на коксование.** Вирозуб И. В., Волошин А. И., Лгалов К. И. «Кокс и химия», 1960, № 5, 23—29.—Приведены методы расчета и данные по расходу тепла на коксование по з-дам Украины. Приведенный к влажности 10% расход тепла для печей ПВР при обогреве коксовым газом составляет в среднем 548 *ккал/кг*, для печей ПК-2К 576 *ккал/кг*. Соответственно при обогреве доменным газом 593 и 639 *ккал/кг*. В. Ермолова

**6M99. Взаимная блокировка коксовыталкивателя и направляющего вагона коксовых печей.** Häberle Albert. Die gegenseitige Verriegelung von Koksausdrückmaschinen und Kokskuchenführungswagen im Kokereibetrieb. «Gas- und Wasserfach», 1960, 101, № 23, 589—593 (нем.).—Описаны применяющиеся устройства для блокировки коксовыталкивателя и направляющего вагона и отмечена непригодность большинства устройств к тяжелым условиям работы коксовой печи. Описано свободное от этого новое устройство, осуществляющее блокировку при помощи γ-лучей с $Co^{60}$ в алюминиевой гильзе, заключенной в железном цилиндре, укрепленным на конструкции направляющего вагона. Б. Мокршанский

**6M100. Изучение процесса полукоксования в малогабаритной квадратной печи с внутренним обогревом газом.** Xue Jing-yun, Sia Si-zheng. «Жаньляо сюэбао, Ranliao xuebao, Acta focalia sinica», 1960, 5, № 2, 174—177 (кит.).—Приведены материальный и тепловой балансы полукоксования, а также экспериментальные данные, характеризующие происходящие в камере печи процессы при изучении условий сухой перегонки угля с зольностью 12,65 и выходом летучих 46,24% в печи с пропускной способностью 15 *т/сутки*. Время нахождения шихты в печи 9,32 часа. Сделан вывод, что при увеличении высоты печи с 5 *м* до 6 *м* можно повысить ее производительность до 20 *т/сутки*. А. Зонштайн

**6M101. Дифференциальный термический анализ смесей маломорфизированного угля с минеральными веществами.** Gaines A. F., Partington R. G. Differential thermal analyses of mixtures of a low rank coal and various inorganic compounds. «Fuel», 1960, 39, № 3, 193—216 (англ.).—Исследования с помощью дифференциального термич. анализа (ДТА) показали, что при нагревании до 600° маломорфизированных углей с $Fe_2O_3$, $(NH_4)_2SO_4$ и NaOH наблюдается эндотермич. р-ция взаимодействия. ДТА в отсутствие добавок показывает эндотермич. течение процессов до т-р 650°. После внесения поправок на теплоты испарения смолы и другие процессы установлено, что процесс карбонизации угля до 400° слабо эндотермичен и резко экзотермичен между 400 и 500°. В целом до 500° выделяется 10—20 *кал/г* угля. Испытанные угли при нагревании не реагировали с присадками $SiO_2$, $Al_2O_3$, MgO, CaO, Fe и $Fe_3O_4$. Д. Цикарев

**6M102. Исследование процесса термического разложения пыли подмосковного угля при высокоскоростном нагревании.** Кашуричев А. П. В сб. «Энерготехнол. использ. топлива». Вып. I. М., АН СССР, 1960, 82—120.—Обзор. Библ. 26 назв. И. Б.

**6M103. Хроматографический метод разделения плотного остатка подсмольной воды термического разложения торфа.** Милькаманович К. А., Вернер В. С. «Докл. АН БССР», 1960, 4, № 8, 337—339.—Хроматографическое разделение плотного остатка, содержащегося в подсмольной газогенераторной воде, производилось в колонке с активированным углем марки КАД. Отдельные фракции извлекались из колонны $H_2O$, $CH_3OH$, $C_2H_5OH$, спирто-бензолом (1 : 1) и 2,5%-ным водн. р-ром щелочи. С помощью УФ-спектроскопии показано присутствие в отдельных фракциях и в исходном материале низкомолекулярных к-т жирного ряда, углеводов и N-содержащих соединений, а также предполагается наличие фенолов. Д. Цикарев

**6M104. К совершенствованию технологии термической переработки кускового сланца.** Губергриц М. Я. В сб. «Горючие сланцы». Вып. 3. Таллин, 1959, 88—95 (рез. эст., англ.).—Изложена критика существующих способов термич. переработки сланца и дано в общих чертах описание предложенной комбинированной схемы переработки, включающей полукоксование кускового сланца, дробление горячего полукокса в чугунной дробилке и сжигание его в топке с «кипящим» слоем или аэрофонтанной. Газообразные продукты горения используются либо для обогрева, либо в качестве газового теплоносителя. И. Богданов

**6M105. К теории теплового расчета некоторых систем термической переработки сланца — кукерсита.** Губергриц М. Я., Куйв К. А. В сб. «Горючие сланцы». Вып. 3. Таллин, 1959, 153—164 (рез. эст., англ.).—Дан приближенный тепловой расчет процессов подвода тепла к слою топлива и поверхности отдельных его кусков и непосредственного прогрева материала в куске. Расчет базируется на применении ур-ния теплопроводности при нестационарном тепловом режиме с подстановкой в него коэф. эффективной температуропроводности. И. Богданов

**6M106. Термомеханическая стабильность сланца-кукерсита.** Кылль А. Т., Губергриц М. Я., Ахерма Х. А. В сб. «Горючие сланцы». Вып. 3. Таллин, 1959, 57—68 (рез. эст., англ.).—Испытаниями в барабане определена термомеханич. устойчивость твердых остат-

ков термич. переработки сланца с конечной т-рой нагрева 380—820°. Резкое снижение прочности материала начиналось на стадии интенсивного выделения летучих. Механически наименее устойчивым оказался полукокс, полученный при изотермич. нагреве сланца до 450°. И. Богданов

**6М107. Крекинг генераторной смолы с хлористым цинком.** Файнгольд С. И., Валлас К. Р. В сб. «Горючие сланцы». Вып. 3. Таллин, 1959, 312—324 (рез. эст., нем.).—Опыты крекинга проводили во вращающемся автоклаве. В присутствии 10% $ZnCl_2$ после нагревания в течение 55 мин. при т-ре 400—450° получен следующий выход продуктов (в %) от веса сырой смолы: бензина 30,4; керосина 29,5; топочного мазута 15,1; газа 8,0; кокса 17,0. С предварительно очищ. смолой (нагревание с $ZnCl_2$ при 120°) выходы соответственно были: 31,0; 36,1; 19,1; 6,3; 7,5. И. Богданов

**6М108. Технико-экономические соображения о выделении непредельных углеводородов из газа камерных печей.** Аарна А. Я., Лагеда П. Р. «Tallina polütehn. inst. toimetised, Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, А, № 165, 225—234.—На основании технико-экономич. подсчетов для выделения непредельных углеводородов (УН) рекомендуется метод гиперсорбции на активном угле под давл. 5 *ат*. Наиболее перспективна переработка этилена в полиэтилен и пропилена в изопропилбензол. Себестоимость УН из газа камерных печей значительно выше, чем УН из нефтяного сырья. И. Б.

**6М109. Технико-экономические соображения производства аммиака из газа камерных печей.** Лагеда П. Р. «Tallina polütehn. inst. toimetised, Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, А, № 165, 235—244.—Дан расчет стоимости отдельных операций процесса переработки камерного газа (КГ), включающих конверсию углеводородов и CO, очистку от $CO_2$ и CO и синтез. Показано, что произ-во может быть рентабельным при условии использования КГ на месте его получения при исключении стадии компрессии. И. Богданов

**6М110. Результаты исследования химического состава смолы термической переработки диктионемового сланца с твердым теплоносителем.** Эйзен О. Г., Кивиряхк С. В., Лаус Т. Н. В сб. «Горючие сланцы». Вып. 3. Таллин, 1959, 205—212 (рез. эст., англ.).—Приведены подробные характеристики состава фракций 60—200°, 200—300° и > 300°, полученных при термич. переработке при 505° диктионемового сланца на полупромышленной установке. И. Богданов

**6М111. О смоляном режиме сланцеперегонных генераторов.** Ефимов В. М. «Tallina polutehn. inst. toimetised, Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, А, № 165, 3—17.—Освещен опыт работ реконструированного сланцеперегонного генератора (Г), заключавшейся в сужении шахты полукоксования (ШП) с одновременным ее увеличением по высоте и переводом Г на принудительное паро-воздушное дутье. Снижение ШП способствовало интенсификации процесса полукоксования, увеличению скорости эвакуации паро-газовой смеси из Г, равномерному распределению теплоносителя в слое топлива ШП и пр. И. Богданов

**6М112. Каталитическое окисление широких фракций камерной смолы.** Аарна А. Я., Мадиссон Э. А. «Tallina polütehn. inst. toimetised, Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, А, № 165, 112—119.—Изучены условия получения фталевого ангидрида (ФА) окислением воздухом фракции смолы 180—268° с катализатором $V_2O_5$ (4%) на кирпичном носителе. В опытах с обесфеноленной фракцией 202—236°, содержавшей 45% нафталина, в оптимальных условиях (т-ра 450—455°, объемная скорость 470—518 *нм³/м³* в 1 час, кол-во воздуха 38—40 *л/г* смолы) выход кислых продуктов в пересчете на ФА составлял 46—51 вес.%. При этом с выходом 22% от веса фракции получался малеиновый ангидрид. Выход ФА на фракцию смолы 210—320° ~13,5%, что открывает перспективу произ-ва ФА из камерной смолы в промышленном масштабе. Отмечено участие в образовании ФА также и алкилпроизводных нафталина. И. Богданов

**6М113. Переработка сланцевой смолы шахтных генераторов на моторные топлива методом двухступенчатой гидрогенизации и каталитического крекинга.** Лозовой А. В., Степанова Г. Г. В сб. «Горючие сланцы». Вып. 3. Таллин, 1959, 299—311 (рез. эст., англ.)

**6М114. Испытание ГГС на газосланцевом заводе в г. Сланцы.** Вайнштейн Я. И. «Тр. Всес. н.-и. ин-та переработки и использования топлива», 1959, вып. 8, 52—65.—Приводится эксперим. материал, подтверждающий преимущество газогенератора с центральным вводом теплоносителя. И. Богданов

**6М115. О повышении производительности газогенераторных печей.**—«Шию ляньчжи, «Shiyou lianzhi», 1960, № 4, 19, 25 (кит.).—Приведены рекомендации по оптимальному эксплуатационному режиму принятых в КНР кирпичных квадратных печей для сухой перегонки мелкозернистых сланцев, состоящие в том, что для переработки берут просеянные, практически однородные по размеру частиц сланцы и проводят сухую перегонку в следующих условиях: общее кол-во дутья 24 000 *м³/час*, уд. дутье 220 *м³/т*, давление дутья 350—370 *мм* рт. ст. и нагрев циркулирующего газа до 600—660°. А. Зоннтаг

**6М116. Из истории развития газификации твердого топлива.** Озеров Г. В. «Tallina polütehn. inst. toimetised. Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, А, № 165, 55—64

**6М117. Справочный выпуск по газу.** «American Gas Journal», 1960, **187**, № 9, Gas Handbook Issue, 226 pp., ill. (англ.).—В выпуске AGJ помещены материалы по следующим разделам: 1) чертежи, конструкции и материалы по трубопроводному транспорту газов; 2) коррозия трубопроводов и защита от нее; 3) регулирование и измерение газовых потоков; 4) одоризация газов; 5) свойства газов; 6) взаимозаменяемость газов и промышленное использование сжиженных газов; 7) промышленная утилизация газов; 8) общий раздел. К. З.

**6М118. О реорганизации газовой промышленности Японии.** Цукада Санэнори. «Син нихон кэйдзай, Shinnippon keizai», 1960, 24, № 5, 60—61 (японск.)

**6М119. Использование углей Восточной Сибири для газификации в полумеханизированных газогенераторах.** Маликов К. В., Моисеева П. Ф. В сб. «Развитие производит. сил Вост. Сибири. Топливо и топливн. пром-сть». М., АН СССР, 1960, 266—272. Дискус., 273—274.—Опытами в ин-те металлургич. теплотехники показано, что опробованные каменные угли Восточной Сибири за исключением отдельных пластов Черногорского и Букачачинского месторождений требуют для осуществления нормального газогенераторного процесса применения газогенераторов с механич. устройством для предотвращения спекания. Н. Гаврилов

**6М120. «Диффузионное число» технических газов.** Keunen I. Die Diffusionszahl von technischen Gasen, insbesondere von Ferngas. «Gaswärme», 1960, 9, № 5, 153—155 (нем.).—Дана трактовка «диффузионного числа» (ДЧ) как физ. параметра газов, идентичного параметрам — кинематич. вязкость и температуропроводность. Приведены данные по ДЧ бинарных газовых смесей и способы расчетного определения ДЧ многокомпонентных газовых смесей. Показано, что ДЧ городского газа, диффундирующего в воздух, подсчитанное по кинематич. вязкости газа, равно 0,213 *см²/сек*. Измерения, произведенные при вводе в эксплуатацию сферич. газгольдеров, дали в среднем значение для ДЧ, равное 0,206 *м²/сек*. Б. Энглин

**6М121. О кинетике взаимодействия водяного пара с углеродом.** Федосеев С. Д. «Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева», 1959, вып. 28, 96—101.—На лабор. установке изучено изменение скорости про-

цесса взаимодействия водяного пара с сажей и полукоксом от степени выгазовывания. Установлено, что скорость процесса изменяется пропорционально не геометрич., а реакционной поверхности топлива. Предложено теоретич. ур-ние для определения константы скорости процесса, отнесенной к единице веса угля. И. Б.

6М122. **Завод по газификации угля под давлением в Вестфилде (Англия).** Ricketts T. S. The Westfield high-pressure coalgasification plant. Publ. Instn Gas Engrs, 1960, № 567, 66 pp., ill. (англ.)

6М123. **Дискуссия по докладу: H. G. Cousins «Новый газовый завод в Гарстоне (Англия)».**—The North Western Gas Board's new coal carbonising plant at Garston by H. G. Cousins. Discussion. «Struct. Engr», 1960, **38**, № 4, 138—140 (англ.).—К РЖХим, 1960, № 15, 62826

6М124. **Исследование процесса электросбойки на опытной панели БШЭ-3.** Бродская Б. Х., В сб. «Горючие сланцы». Вып. 3. Таллин, 1959, 137—152 (рез. эст., нем.).—Освещены опытные работы по подготовке сланцевых пластов электрич. током к последующей подземной газификации. Уд. расход энергии на переработанную горную массу на малогабаритной панели достигал 350—44 *квт-час/т*. При подаче воздушного дутья происходило выгорание кокса, что свидетельствует о возможности розжига сланцевого пласта после подготовки его электрич. током. И. Богданов

6М125. **Развитие химической переработки каменного угля.** Хигути Кодзо. «Никкакё гэппо, Nikkakyo geppo», 1959, **12**, № 9, 500—506, 538 (японск.).—Описываются процессы гидрогенизации угля и синтеза $NH_3$ на базе коксового газа. И. Богданов

6М126. **Техника гидрогенизации угля.** Murata T. «Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan)», 1959, **10**, № 9, 808—814 (японск.).—Обзор. Библ. 26 назв.

6М127. **Опыты по окислению и гидрогенизации каменного угля.** Татикава Сёитиро. «Никкакё гэппо, Nikkakyo geppo», 1959, 12, № 9, 507—515 (японск.)

6М128. **Графит.** Sonoda Susumu. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 1, 30—31 (японск.).—Приведены данные о содержании в графите Gd, B, Sm, Eu, Cd, Li и Dy. Библ. 5 назв. И. Богданов

6М129. **О связи теплофизических и механических свойств высокообуглероженных полимерных материалов.** Замолуев В. К., Муханова Л. Н., Тайц Е. М. «Докл. АН СССР», 1960, **133**, № 5, 1143—1145.—Изменения теплофиз. и механич. свойств бурого, газового угля и антрацита при прокалке от 750 до 2300° рассматриваются в связи с ростом плоских слоев углеродных атомов и изменением межсеточной упорядоченности. Д. Цикарев

6М130. **Методы очистки графитных материалов.** Yamaguchi Tetsuo «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 1, 7—11 (японск.)

6М131. **Исследования зернистого углерода для микрофонов. Образование и свойства полимерного углерода.** Kubota Seiji. «Тансо, Carbons», 1959, **7**, № 3, 92—97 (японск.; рез. англ.).—Полимерный углерод (УП) получается путем эмульсионной полимеризации смеси дивинилбензола и поливинилового спирта при 75—85° в течение 10 час. при pH среды 3—7 и скорости размешивания 300—400 об/мин. Зерна полученного полимера подвергаются затем термич. обработке 20 час. при 250° и далее при т-ре 400—900°. Термич. обработку целесообразнее вести в вакууме. Испытания полученного УП показали, что он обладает низкой гигроскопичностью и по всем характеристикам более пригоден для телефонных микрофонов, чем антрацитовый углерод. И. Богданов

6М132. **Резервы промышленного использования трубчатых электрофильтров МВТ-35-11.** Орехов М. С. «Кокс и химия», 1960, № 6, 45—46.—Резервом увеличения эффективности улавливания в электрофильтрах является правильное газораспределение. Для этого необходимы замена газораспределительной решетки ячейками, выложенными из кислотостойкого кирпича, и поддержание силы тока и напряжения в пределах максимума. И. Богданов

6М133. **Определение $SO_2$, $SO_3$ и $H_2S$ в горючих газах.** Wickert K. Die Bestimmung von $SO_2$, $SO_3$ und $H_2S$ in Feuerungsgasen. «Brennstoff-Wärme-Kraft», 1960, **12**, № 10, 449—451 (нем.; рез. франц., англ.).—$SO_2$ и $SO_3$ определяли двумя методами. По первому методу для абсорбции применен 20%-ный р-р NaOH, содержащий формальдегид, по второму — р-р крахмал — йод и 0,5 н. р-р NaOH, причем с последним получены более точные результаты. $H_2S$ определялся р-ром ацетата Cd в $CH_3COOH$, содержащим формальдегид. И. Берлин

6М134. **Использование отстоя сточных вод коксового завода.** Scharf H. B. Decanter sludge recovery process at Sparrows Point. «Blast Furnace and Steel Plant», 1960, 48, № 5, 439—442 (англ.).—На з-де Sparrows Point (США) применяется сжигание отстоя надсмольных и других отходов в топке после размола их в шаровой мельнице до 325 меш. По данным з-да стоимость расходов окупается за 3,2 года. Б. Мокршанский

6М135. **Сжигание антрацита как средство снижения дымообразования.** Curtin Norman C. Burning anthracite for better efficiency and smoke abatement. «Power Engng», 1960, 64, № 6, 92—93 (англ.).—Подмешивание антрацита к каменному углю при сжигании угля в топках с нижним подводом и неподвижной плитой при недостаточной высоте топочной камеры позволяет уничтожить сажеобразование и устранить загрязнение сажей поверхности нагрева с одновременным снижением дымообразования. Б. Мокршанский

6М136. **Определение теплотворности угольных смесей в калориметрической бомбе.** Кита Нобуюки, Фусэ Йоситоси. «Тэцудо гидзюцу кэнкю сирё, J. Railway Engng Res.», 1959, 16, № 9, 455—456 (японск.)

6М137. **Автоматический контроль при помощи высокоскоростной хроматографии. Новый прибор для контроля работы фракционирующих колонн и абсорберов.** Fourroux M. M., Karasek F. M., Wightman R. E. Automatic control with high-speed chromatography. New control instrument suited for fractionator and absorber control. «Oil and Gas J.», 1960, 58, № 12, 96—99 (англ.).—Некоторые изменения, внесенные в конструкцию обычных хроматографич. анализаторов (пневматич. клапаны, смесительные колонки, детектор), позволяют производить четкое разделение смесей метана, этана, пропана, изобутана и *н*-бутана в течение 50 сек. в присутствии пентана и более тяжелых углеводородов. Определение отдельных компонентов (этан в пропане) производится за 20 сек. Прибор особенно удобен для непрерывного контроля работы установок депропанизации конденсатного бензина и фурфурольных абсорберов в процессе извлечения бутадиена. А. Шахов

6М138. **Экспресс-метод определения зольности угля по рассеянному β-излучению.** Горбатюк Н. В., Борухович Г. З., Пархоменко В. В., Чашнов А. В. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 9, 1094—1096.—Исследована зависимость интенсивности рассеянного β-излучения $Tl^{204}$ и $Sr^{90}$ от содержания зольных примесей в углях с целью разработки экспресс-метода определения зольности. Измерения производились с помощью дифференциальной ионизационной камеры и прибора типа «Кактус». Установлено, что характер зависимости интенсивности рассеянного β-излучения от содержания зольных примесей в аналитич. пробах позволяет определять зольность концентрата со средней ошибкой 0,25% по золе, а рядового угля 0,7% (для $Sr^{90}$) и 1% (для $Tl^{204}$) по золе.

Влажность проб угля в пределах 0—5% практически не оказывает влияния на результаты измерения. Длительность определения ≈ 1 мин. М. Х.

6М139. **Применение газовой хроматографии при анализе каменноугольной смолы.** Takeuchi Tsugio. «Coal Tar», 1959, 11, № 12, 752—760 (японск.).—Обзор. Библ. 27 назв.

6М140. **Полярографическое определение нафталина в обратном коксовом газе.** Поздеева А. Г. «Кокс и химия», 1960, № 9, 42—43.—Описана методика полярографич. определения нафталина в обратном коксовом газе, опробованная на ряде коксохим. з-дов. Метод заключается в улавливании нафталина из газа р-рителем и полярографировании полученного р-ра. Приведены ф-лы для расчета конц-ии нафталина в стандартном р-ре, определения объема р-рителя, кол-ва внесенного со стандартным р-ром нафталина и содержания нафталина в газе. Дана таблица определения нафталина в обратном коксовом газе на заводах. В. Ермолова

6М141. **Анализ методом хроматографии высококипящих пиколиновых фракций.** Funasaka Wataru, Kojima Tsuguo. «Кору тару, Coal Tar», 1959, 11, № 10, 618—622 (японск.)

6М142. **Выбор места отбора проб продуктов горения.** Амстиславский Д. М., Чайка И. И. «Кокс и химия», 1960, № 9, 21—24.—Одним из решающих факторов в обогреве коксовых печей является подбор оптимального коэф. избытка воздуха для сгорания отопительного газа. Контроль кол-ва воздуха практически ведется путем анализа состава продуктов горения. Коэф. избытка воздуха, а также анализ продуктов горения, отобранных из газовых подовых каналов печей систем ПВР и ПК, несколько различны. Предлагается отбор проб для анализа, с целью получения действительных значений $\alpha$, производить из глазков регенераторов, так как подсосы через разделительные стенки гораздо меньше, и осуществлять его кварцевой трубкой длиной 1200 *мм*. В. Ермолова

6М143. **Международная конференция по вопросам влажности и осушки газов в Париже в июне 1959 г.** Journées internationales des gaz et matériaux humides. 25—27 juin 1959 (Inst. franç. combustibles et l'énergie). Paris, 1960, 545 p., ill., carte (франц.).—Доклады на конференции распределены по 6 разделам. 1. Диффузия, испарение и конденсация в газах. 2. Диффузия, абсорбция и десорбция в твердых телах. 3. Номография и методы графич. записи влажности воздуха. 4. Методы измерения влажности газов и твердых материалов. 5. Аппаратура для осушки и контроля. 6. Вопросы прикладного характера. И. Богданов

6М144. **Производство газа на острове Грейн.** Stott C. Gasification at the Isle of Grain. Publ. Instn Gas. Engrs, 1960, № 568, 55 pp., ill. (англ.).—Описание технологии произ-ва газа, методов его очистки, измерительного и вспомогательного оборудования и системы распределения газа. Б. Мокршанский

---

6М145. Очистка газов. Kohl Arthur Lionel, Riesenfeld Fred C. Gas purification. «New York — London, McGraw Hill Book Co.», 1960, xi, 556 pp., ill. (англ.)

---

6М146. **Исследование внутреннего тепло- и влагообмена в торфе.** Гамаюнов Н. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Калининск. торф. ин-т, М., 1960

6М147. **Получение легких газовых непредельных углеводородов путем пиролиза сланцевой смолы.** Лилле Ю. Э. Автореф. дисс. канд. техн. н., АН ЭстССР, Таллин, 1960

---

6М148. **Метод и аппарат для обогащения минеральных веществ в тяжелых жидкостях.** Teuteberg Rudolf. Verfahren und Vorrichtung zum Aufbereiten von Mineralien, insbesondere Steinkohle, in Schwerflüssigkeit. [Schüchtermann & Kremer-Baum A.-G. für Aufbereitung]. Пат. ФРГ 971643, 5.03.59.—Доп. к пат. 944121 (РЖХим, 1957, № 12, 43482) характеризуется тем, что обогащаемый в центрифуге материал, взвешенный в потоке транспортирующей жидкости, подводится к вращающемуся полю тяжелой жидкости тангенциально к наружной окружности сосуда в направлении вращения поля и в его плоскости, а затем, пройдя возможно большую часть окружности, также тангенциально выходит из аппарата. Одновременно в осевом направлении сосуда через полый вал подается промывочная жидкость, напр. вода, поступающая в центральную часть вращающегося поля, откуда она уносит с собой легкие частицы. Скорость транспортирующей жидкости при поступлении в область вращающегося поля тяжелой жидкости может быть примерно равной окружной скорости этого поля. Б. Мокршанский

6М149. **Способ разделения фенолов путем селективной экстракции на основе их различной кислотности.** Kubička Rudolf. Způsob dělení fenolů selektivní extrakcí na základě jejich rozdílné kyselosti. Чехосл. пат. 86908, 15.08.57.—Смесь фенолов (Ф) растворяют в водн. р-ре NaOH с конц-ией 2—30%, лучше всего 8%, таким образом, чтобы в феноляты перешла только часть Ф, а несвязанные Ф извлекают органич. р-рителями. Разделение проводят при 0—90°. Способ дает возможность оперировать с высокими конц-иями разделяемых Ф и применим на предприятиях, получающих Ф щел. методом. Пример. 211,5 *г* крезолятов, полученных добавкой 145,3 *г* 8%-ного р-ра NaOH к смеси 33,1 *г* *м*-крезола (I) и 33,1 *г* *п*-крезола (II), экстрагировали при 20° 800 *мл* обесфеноленной фракции 70—225° каменноугольной смолы, содержащей (в %): ароматич. углеводородов 22,2; олефиновых 13,8; нафтеновых 29,4; парафиновых 34,6. Из верхнего углеводородного слоя выделено 28,5 *г* смеси Ф состава (в %): I 46,5 и II 49,9. Из водн. р-ра после подкисления получено 32,6 *г* смеси Ф, содержавшей I 53,3 и II 44,9%. З. Рачинский

6М150. **Очистка нафталина.** Kemp Woodrow E., Charlton Francis R., Waldron Margaret J. Purification of naphthalene. [Koppers Co., Inc. a corporation of Delaware]. Пат. США 2916533, 8.12.59.—Очистка сырого нафталина из высокотемпературной смолы от примесей тионафтена и метилкумарона (т. пл. > 74°) производится путем контакта сырого нафталина в паровой фазе при 450—850° в течение 0,1 сек.— 1,0 мин. с катализатором, содержащим 5—25% окисла металла VI группы и 95—75% $Al_2O_3$. Для уменьшения отложений на катализаторе С добавляются щел. металлы (KOH). Тионафтены и метилкумарон превращаются в продукты более низкого мол. веса и отделяются при последующей перегонке нафталина. Д. Цикарев

6М151. **Способ и устройство для получения и очистки кристаллической массы из органических жидкостей, нагретых выше точки помутнения.** Schweym Erich, Geller Julius. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung und Reingung von Kristallgut aus kristallbildenden, oberhalb ihres Klarpunktes erhitzten, organischen Flüssigkeiten. [Rütgerswerke A.-G.]. Пат. ФРГ 972539, 13.08.59.—Способ заключается в распылении нагретой более т-ры кристаллизации кристаллизующейся жидкости внутри фильтрующей центрифуги и одновременном вводе в область распыления также тонкораспределенного разбавляющего и соответственно растворяющего средства, действующего в качестве охлаждающего агента. Пример. Нафталиновая фракция с т. заст. 73° подавалась форсункой при 100° в фильтрующую центрифугу при 3000 об/мин. В область распыления этой фракции одновременно подавался форсункой метанол в отношении к распыленной наф-

талиновой фракции 2 : 1 при нормальной т-ре. По заполнении центрифуги кристаллич. массой, последняя отжимается центрифугированием при 5500 об/мин и выгружается из аппарата. При этом получают нафталин с т. пл. 79°. Н. Гаврилов

**6M152. Способ гидрогенизации многоатомных фенолов и продуктов их полимеризации.** Švajgl Oldřich, Kubička Rudolf. Způsob hydrogenace vícemocných fenolů a jejich polymerovaných produktů. Чехосл. пат. 91962, 15.10.59.—Многоатомные фенолы смешиваются с углеводородами или кислородными соединениями, предпочтительно маслами, образующимися при гидрогенизации смол и нефтей, в отношении 4 : 1 до 1 : 4, и подвергаются гидрогенизации при давл. 200—400 *ат* и т-ре 400—500° в присутствии высокодиспергированных катализаторов, применяемых для гидрогенизации смол в жидкой фазе. Я. Сатуновский

**6M153. Способ и аппаратура для извлечения аммиака из коксового газа.** Procédé et installation de récupération de l'ammoniac d'un gaz et en particulier d'un gaz de four à coke. [Soc. Métallurgique de Normandie]. Франц. пат. 1204416, 26.01.60.—Для извлечения $NH_3$ коксовый газ направляется в низ скруббера, орошаемого насыщ. р-ром $NH_4HCO_3$. Выходящий из низа скруббера р-р, содержащий $NH_3$, $(NH_4)_2CO_3$ и $NH_4HCO_3$, поступает во второй скруббер для контактирования с $CO_2$; в результате этой обработки р-р становится пересыщенным относительно бикарбоната, который выпадает и удаляется, как целевой продукт, а насыщ. р-р возвращается в первый скруббер.

С. Розенфельд

**6M154. Способ разделения коксового газа методом глубокого охлаждения.** Vinš Luděk. Způsob dělení koksárenského plynu metodou hlubokého chlazení. Чехосл. пат. 92028, 15.10.59.—Предложен способ разделения коксового газа методом глубокого охлаждения, отличающийся тем, что в качестве холодильных агентов при каскадном охлаждении наряду с $NH_3$ и $N_2$ применяют содержащиеся в коксовом газе $C_2H_4$ и $CH_4$. Как коксовый газ, так и этиленовая фракция после отделения в жидком состоянии подвергаются разделению в одной и той же установке.

Я. Сатуновский

**6M155. Способ извлечения индола.** Anderson John R., Peck David W. Indole recovery process. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2916496, 8.12.59.—Содержащее индол (I) и ароматич. соединения углеводородное масло экстрагируют эфиром угольной к-ты и полученный экстракт обогащают I путем последовательного экстрагирования селективными р-рителями. Пример. Легкое нейтр. масло с т. кип. 100—260°, полученное при гидрогенизации угля и содержащее ~1% I и ~1% фенолов, экстрагировали этиленкарбонатом при отношении р-рителя к сырью 1—2,5 : 1 в 12-ступенчатой колонне с внутренним диам. 50,8 *мм*. Полученный экстракт снова экстрагировали *н*-гептаном при отношении его к сырью 2 : 1. Рафинат 2-й экстракции экстрагировали изопропиловым эфиром в отношении 1 : 1. Из экстракта 3-й экстракции отгоняли эфир и промывали его водн. р-ром NaOH для удаления остатков карбоната и фенолов. Конечный продукт представлял собой смесь ароматич. углеводородов, содержащую 32 вес.% I. А. Шахов

**6M156. Способ получения 99%-ного дурола путем продувки инертным газом сырого дурола, отмытого растворителем до чистоты 90—98%.** Walker Russell W. Process for producing durene of at least ninety-nine percent purity comprising passing inert gas through a durene cake after solvent washing said cake to ninety to ninety-eight percent purity. [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2914583, 24.11.59.—Фракция ароматич. углеводородов, содержащая дурол (I), с т. кип. 177—218° охлаждается до кристаллизации I. Кристаллы I отделяются, промываются неароматич. органич. р-рителем (изопропанол, метанол, изопентан) до содержания 90—98 вес.% I; р-ритель отделяется, а через кристаллы I для очистки его от примесей пропускается инертный газ (воздух) в течение времени, необходимого для получения I со степенью чистоты 99%.

Д. Цикарев

**6M157. Усовершенствования конструкции стен коксовых печей.**—Perfectionnements dans la construction des piédroits de fours à coke. [Cie Générale de Construction de Fours]. Франц. пат. 1204761, 28.01.60.—Для обеспечения прочности и непроницаемости стен коксовых печей в условиях эксплуатации предложен способ кладки с применением 6 типов фасонных кирпичей и приведены чертежи кладки. Б. Мокршанский

**6M158. Способ и аппаратура для переработки пылевидных или зернистых, в том числе углеродистых материалов.** Schuller Pierre-Nicolas. Procédé de traitement de matières pulvérulentes ou granuleuses et notamment de produits carbonifères et dispositif permettant la mise en oeuvre de se procédé. [Houillères du Bassin de Lorraine]. Франц. пат. 1209260, 1.03.60.—Предметом патента является способ переработки главным образом, хотя и не исключительно, углей, лигнитов и сланцев коксованием в пылевидном, зернистом или агломерированном состоянии. Обрабатываемый материал, совершая лавирующее движение в камере, качающейся вокруг горизонтальный или слегка наклонной оси, перемещается за счет силы тяжести от места входа в камеру к выходу из нее. Аппарат для осуществления этого процесса представляет собой герметизированную камеру, укрепленную на каркасе, приводимом в качающееся движение. Генератор колебаний может создавать движение камеры с переменной амплитудой и с остановками и постепенным замедлением к концу процесса. Обогрев камеры может производиться непосредственным соприкосновением материала с дымовыми газами, нагревом через стенки камеры, либо при помощи электронагревателей. Аппарат может применяться также для сушки и перемешивания как твердых, так и жидких материалов.

Б. Мокршанский

**6M159. Использование низкотемпературных смол.** McNamara James H. Utilization of low-temperature tars. [Aluminium Co. of America]. Пат. США 2916432, 8.12.59.—Низкотемпературная смола после отгонки фенольных фракций крекируется на движущейся коксовой насадке, нагретой до 700—900°; при этом образуется газ, термолитич. смола и электродный кокс. Соотношение кокса к сырью 6—10 : 1. Из конденсата смолы путем дистилляции выделяют ароматизированную смолу и пек; пек используется в качестве связующего углеродных материалов в произ-ве электродного кокса. Д. Цикарев

**6M160. Способ очистки продуктов химической переработки угля от оснований и тиофенолов.** Bažant Vlädimír, Kochloefl Karel, Kraus Miloš. Způsob čištění produktů chemického zpracování uhlí od basí a thiofenolů. Чехосл. пат. 91880, 15.09.59.—Предложен способ очистки от оснований и тиофенолов (ТФ) продуктов переработки углей, напр. полукоксования, гидрогенизации и пр. Очищаемые продукты в паровой фазе пропускаются через кислую очистную массу, представляющую собой, напр., искусств. или естественные алюмосиликаты. При этом основания и ТФ связываются очистной массой или разлагаются, а фенолы практически не изменяются. Пример. Смесь *м* и *п*-крезолов (35% *м*-крезола), содержащая 0,28% оснований (преимущественно пиридин) и 0,9% ТФ, пропускалась через 50 *мл* синтетич. алюмосиликата (11% $Al_2O_3$) при 350° и нормальном давлении со скоростью 1,2 *кг/час* на 1 *л* объема камеры. После пропускания 400 *мл* смеси очистная масса была регенерирована в токе воздуха при 500°. В продукте не было

обнаружено оснований и ТФ. После ряда циклов кислотность очистительной массы не изменилась.
Я. Сатуновский

6М161. **Способ и устройство для выжигания углерода в карбюраторах при производстве карбюрированного водяного газа.** W a g n e r O t h m a r. Způsob a zařízení k odstraňování zbytků uhlíku z karburátorů pro výrobu karburovaného vodního plynu. Чехосл. пат. 92045, 15.10.59.—Предложено в течение точно регулируемого периода горячего хода газогенератора (Г) весь генераторный газ или его большую часть пропускать мимо карбюратора (КБ), в который в это время вводится вторичный воздух в кол-ве, необходимом для полного выжигания отложившегося в нем углерода. По варианту патента в течение 1-го периода горячего хода Г весь газ из Г проходит через КБ для быстрого повышения в нем т-ры, а в течение следующего периода часть генераторного газа проходит мимо КБ, в который в это время вводится вторичный воздух для выжигания углерода; затем через КБ снова пропускается весь генераторный газ для его продувки. Дана схема.
Я. Сатуновский

6М162. **Усовершенствования в производстве графита.** D a v i d s o n H u g h W i l s o n, R y d e J o h n W a l t e r. Improvements in or relating to processes for the production of graphite. [The General Electric Co. Ltd]. Англ. пат. 830662, 16.03.60.—Для получения используемых в атомных реакторах изделий из графита со сниженной проницаемостью для газов и жидкостей их поверхность нагревают индукционно до 200—500° и обрабатывают парами карбонила Ni в смеси с $H_2$. После отложения на поверхности изделий слоя мелкокристаллич. Ni их нагревают до 1200—1400°, в результате чего Ni расплавляется, покрывает тонким слоем поверхность изделия и делает ее непроницаемой.
А. Шахов

6М163. **Способ обессеривания промышленных газов.** Procédé de désulfuration des gaz industriels [Soc. Nationale des Pétroles d'Aquitaine]. Франц. пат. 1204569, 27.01.60.—При очистке промышленных газов от $SO_2$ рекомендуется применять $MnO_2$ на инертном пористом носителе, напр. пемзе, $Al_2O_3$, силикагеле. Пористый материал пропитывают р-рами $MnSO_4$ или $Mn(NO_3)_2$ и обжигают. Процесс очистки ведется в стационарном или псевдоожиженном слое при т-ре 100—400°. Абсорбент может применяться в смеси с окисями Fe, если в газе содержится также и $H_2S$. Масса после истощения регенерируется обжигом при 850—1100°.
С. Розенфельд

---

См. также: Происхождение твердых горючих ископаемых 6Г94. Хим. переработка твердых горючих ископаемых 6Л19, 6Л21, 6А42. Горение твердых горючих ископаемых 6Б507. КИП на коксохим. установках 6И96. Коррозия 6И170. Техника безопасности 6И356, 6И359, 6И360

## ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор *М. О. Хайкин*

6М164. **Современное состояние нефтяной промышленности и задачи научно-исследовательской работы в области химии нефти.** Ф е д о р о в В. С. «Сб. тр. Межвуз. совещания по химии нефти, 1956». М., Моск. ун-т, 1960, 5—24

6М165. **Топливо и энергия. Технологические проблемы.** H u t c h i s o n W. K. Fuel and power: a technological approach. «Trans. Instn Chem. Engrs», 1960, **38**, № 3, 100—106 (англ.).—Освещена государственная топливная политика Англии. В кратком историч. обзоре показано, что к настоящему времени после топливного кризиса 1946—1947 гг. роль угля в топливном балансе страны ослаблена наряду с ростом импорта нефти и широким развитием строительства нефтезаводов, причем будущее развитие применения угля зависит от успешности превращения его во вторичные виды топлива, более удобные для использования. Приведены показатели эффективности современных крупных нефтезаводов при годовой мощности 5 млн. *т* и сопоставлены с тепловым к.п.д. ТЭЦ, а также к.п.д. процесса газификации угля по методу Лурги. Приведен график сравнительной стоимости транспорта пропанбутановой смеси и газа, а также подачи электроэнергии.
Б. Мокршанский

6М166. **Изотопы в нефтяной промышленности.** G u i n n V i n c e n t P. Isotopes in the petroleum industry. «Nucl. Energy», 1960, Sept., 438—439 (англ.).—Обзор современного состояния в области применения радиоактивных изотопов в н.-и. работах и в процессах нефтепереработки. Библ. 38 назв.
И. Берлин

6М167. **Применение числовых систем регистрации и расчета в химической и нефтяной промышленности.** A u r i c o s t e J. Utilisation des systèmes numériques d'enregistrement et de calcul dans l'industrie chimique et pétrolière. «Bull. Assoc. franç. techniciens pétrole», 1960, № 140, 311—317 (франц.; рез. англ., нем., итал.).—Описаны две полупроводниковые системы автоматич. управления для регистрации и контроля продукции на различных этапах технологич. переработки, применяемых на нефтехим. предприятиях Франции. Указанная аппаратура разработана в США, где она применяется на аналогичных предприятиях, начиная с 1954—1956 гг.
У. Андрес

6М168. **Применение счетно-решающих машин на заводах фирмы Aurora Gasoline Co.** S h e e t s R. W. How digital computer works for Aurora. «Oil and Gas J.», 1960, **58**, № 19, 170—172 (англ.).—Описано применение счетно-решающих машин Bendix G-15, используемых на нефтеперерабатывающих з-дах в Детройте и Маскегоне (США) для контроля материальных балансов, регулирования процессов алкилирования, полимеризации и др.
И. Руденская

6М169. **Нефтеперерабатывающая промышленность Канады.** V e r m e y C. De canadese petroleum-industrie. «Schip en werf», 1960, **27**, № 20, 569—570, 591 (гол.)

6М170. **Развитие нефтепереработки во Франции с 1950 г.** L a u r e n t P i e r r e A. Evolution du raffinage en France depuis 1950. «Rev. franç énergie», 1960, **11**, № 117, 217—227 (франц.).—Краткий обзор развития нефтеперерабатывающей пром-сти во Франции с 1950 по 1959 г. Производительность за этот период увеличилась более чем вдвое, улучшилось качество нефтепродуктов. Благодаря развитию каталитич. риформинга октановые числа бензинов повысились с 70 до 86 и с 82 до 95—100 (по исследовательскому методу); содержание серы в моторных бензинах и коммунальных топливах снизилось с 1,3 до 1%. Улучшились качества смазочных масел за счет добавления присадок. Значительное развитие получило произ-во олефинов (бутиленов, пропилена, этилена) для нефтехим. пром-сти. Производительность нефтеперерабатывающих з-дов во Франции повысилась с 625 000 *т/г* в 1939 г. до 2 090 000 *т/г* в 1955 г. и 2 700 000 *т/г* в 1959 г., число з-дов возросло с 13 до 14.
Г. Марголина

6М171. **Новый нефтеперерабатывающий завод в Дуйсбурге (ФРГ).** K i m m e r l e H e r b e r t J. Das neue Werk der Purfina Mineralölraffinerie Aktiengesellschaft in Duisburg. «Erdöl und Kohle», 1960, **13**, № 8, 561—563 (нем.).—Описание нефтеперерабатывающего з-да акционерного общества «Пурфина» (складское хозяйство, погрузочно-разгрузочные средства, пути обеспечения з-да сырьем, водой, энергией, а также мероприятия по очистке сточных вод и воздуха).
В. Щекин

6М172. **Нефтеперерабатывающий завод в Эскомбрерас (Испания).**— La refinería de petróleos de Escomb-

reras, «Dyna», 1960, 35, № 8, 295—300 (исп.).—Описание построенного в 1949 г. нефтеперерабатывающего з-да в Эскомбрерас, производительностью по сырью 4 млн. *т/год.* В. Щекин

6М173. **Нефтеперерабатывающий завод фирмы BP Benzin und Petroleum A-G в Руре (ФРГ).** Nedelmann Heinz. Die BP — Ruhr — Raffinerie. «Erdöl und Kohle», 1960, 13, № 10, 749—752 (нем.)

6М174. **Нефтеперерабатывающий завод фирмы British Petroleum Co. в Руре (ФРГ).** Hill E. R. The BP Ruhr refinery. **«Petrol. Times», 1960, 64, № 1649,** 717—722 (англ.)

6М175. **Нефтеперерабатывающий завод в Бордо (Франция).** Desjuzeur D. La raffinerie de Bordeaux. «Giraud-Bull. Assoc. franç. tehcniciens petrole», 1960, № 142, 659—677 (франц.; рез. англ., нем., итал.)

6М176. **Строительство нефтеперерабатывающего завода Австрийской нефтяной компании в Швехате.** Orlicek A. Raffinerieneubau der Österreichischen Mineralölverwaltung AG. in Schwechat. «Österr. Ingr.-Z.», 1960, 3, № 6, 189—195 (нем.).—На новом нефтеперерабатывающем з-де сырую нефть вначале подвергают перегонке, затем легкую фракцию направляют на каталитич. крекинг, более тяжелые фракции от вакуумной перегонки служат для произ-ва смазочных масел. Последние подвергают очистке и депарафинизации селективными р-рителями. Для улучшения качества светлых продуктов применяют процессы каталитич. реформинга, гидрофайнинга, платформинга. Заводские газы используют, как сырье для нефтехим. промышленности. Г. Марголина

6М177. **Новый нефтеперерабатывающий завод в Швехате (Австрия) как источник сырья для нефтехимической промышленности.** Orlicek A. F. Die neue Raffinerie in Schwechat als eine Rohstoffquelle für die Petrochemie, **«Österr. Chem.-Ztg», 1960, 61, № 8,** 213—217 (нем.).—См. реф. 6М176.

6М178. **Нефтехимия в США.** Shepard D. A. La pétroléochimie aux États-Unis. **«Chimie et industrie»,** 1960, 84, № 4, 461—470 (франц.)

6М179. **Развитие нефтехимии в Западной Европе. Часть 1.** Holzrichter Hermann, Krönig Walter. Die Entwicklung der Petrochemie in Westeuropa. Teil 1. «Nederl. chem. ind.», 1960, 2, № 16, 273—277 (нем.).—Рассматриваются источники и пути получения сырья для нефтехим. синтеза. В. Щекин

6М180. **Современное состояние нефтехимической промышленности Японии.** Yoshida Masaki. Present status of the petrochemical industry. «Bull. Japan Petrol. Inst.», 1960, 2, 117—121 (англ.).—Кратко рассмотрены основные направления и перспективы развития нефтехим. пром-сти Японии. В. Щекин

6М181. **Состояние и перспективы развития нефтехимической промышленности Великобритании.** Кирьянова З. В. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 9, 68—71

6М182. **Подготовка эмульсионной нефти к переработке.**— «Шию ляньчжи, Shiyou lianzhi», 1959, № 22, 23—24 (кит.).—Описание процесса подготовки к переработке эмульсионной нефти с высоким содержанием воды (50—60%) и механич. примесей. Нефть деэмульгируют путем нагрева паром до 98—100° и затем фильтруют под давлением в горячем состоянии. А. Зоннтаг

6М183. **Разогрев вязких нефтепродуктов струйным смешением.** Киршенбаум Я. С. «Нефтяник», 1960, № 9, 15—16.—На Одесском нефтеперерабатывающем з-де испытан способ струйного разогрева вязкого мазута. Мазут из резервуара насосом низкого давления перекачивается через теплообменник типа «Бакинский рабочий» с поверхностью нагрева 56 *м*$^2$, а затем насосом высокого давления подается через сопло снова в резервуар со скоростью 40—60 *м/сек.* Для интенсивного перемешивания разработана конструкция сопла, позволяющая произвести замену его и в случае засорения прочистку при помощи иглы. При струйном методе с начальной т-рой греющего мазута 100—110° и давления перед соплом 10—20 *кг/см*$^2$, разогрев с 15—20° до 80—82° потребовал времени в 9—14 раз меньше (в зависимости от давления), чем при работе змеевикового подогревателя. Уд. расход тепла при струйном разогреве сокращается в 2,1—2,4 раза по сравнению со змеевиковым. И. Руденская

6М184. **Новая система дозирования потоков, обеспечивающая непрерывное смешение нефтепродуктов в трубопроводах.**— New digital system permits continuous in-line stock blending. «Oil and Gas J.», 1960, **58,** № 29, 104—106 (англ.).—Описана система контрольно-измерительных приборов для дозирования и смешения в трубопроводах потоков нефтепродуктов. Система дает точность при смешении ±0,5 об.% и предотвращает выпуск смесей некондиционного качества. А. Равикович

6М185. **О реакциях углеводородов в металлических расплавах. Сообщение I. Ускорение и торможение крекинга *н*-гептана в расплавленном алюминии и натрии.** Топчиев А. В., Паушкин Я. М., Непряхина А. В., Ананьев П. Г., Дмитревский Н. Н. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 10, 1838—1843.—Найдено, что пирогенетич. превращение *н*-$C_7H_{16}$ в расплавленных Al и Na протекает по-разному. Al углубляет термич. распад *н*-$C_7H_{16}$, причем конверсия при контакте с ним почти вдвое больше, чем при термич. пиролизе (97 и 57%); Na тормозит термич. превращение *н*-$C_7H_{16}$: конверсия при 600—800° достигает всего 5—6%. Газ, полученный при пиролизе *н*-$C_7H_{16}$ в расплавленном Al, содержит 40—44% олефинов и 12,22% $H_2$, а при пиролизе в расплавленном Na образуется 75—85% $H_2$ и практически не получается олефинов. И. Берлин

6М186. **Реакции между керосином и водяным паром на многокомпонентном катализаторе.** Yamamoto Ken-ichi, Morita Yoshiro, Kawakami Ryosaku, Ozawa Toru. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 8, 1372—1376, A 76 (японск.; рез. англ.).—Исследовано превращение керосина на составном катализаторе, содержащем 10% NiO, 10% $V_2O_5$, 80% $Al_2O_3$ в оптимальных условиях: объемная скорость 0,5—1, отношение $H_2O$ : керосин 1—2, т-ра > 850°. Показано, что в зоне предварительного нагрева керосин подвергается термич. крекингу, за которым следует р-ция с паром на катализаторе. И. Берлин

6М187. **Технологические проблемы в области химической переработки нефти.** Könnecke Hans-Günther. Verfahrenstechnische Probleme der Petrolchemie. «Freiberger Forschungsh.», 1960, **A,** № 164, 11—12 (нем.).—Рассматриваются различные системы термич. и каталитич. крекинга нефтяного сырья. В. Щекин

6М188. **Термическое и каталитическое разложение углеводородов.** De Rosset A. J., Berger C. V. Thermal and catalytic decomposition of hydrocarbons. «Industr. and Engng Chem.», 1960, **52,** № 8, 711—716 (англ.).—Обзор. Библ. 100 назв.

6М189. **Перспективы промышленного использования радиационно-термического крекинга нормальных углеводородов.** Топчиев А. В., Полак Л. С., Черняк Н. Я., Глушнев В. Е., Верещинский И. В., Глазунов П. Я. «Large Radiat. Sources. Ind. Vol. 2», Vienna, 1960, 131—137. Discuss., 137—138 (рез. англ., франц., исп.).—Показано, что в радиационном термич. крекинге (РТК) излучение создает центры, инициирующие р-ции, а т-ра (на 200—300° ниже нормальных т-р термич. крекинга) снимает активационные барьеры, препятствующие развитию цепи. При соответствующем выборе мощности дозы, интервала дозы и

т-ры можно контролировать процесс для повышения выхода непредельных соединений. В результате процесса РТК наблюдается образование заметного кол-ва $CH_4$ и других алканов низкого мол. веса. Показано, что при соответствующих условиях при облучении алкана в течение 2—4 мин. получается выход порядка $10^3$ молекул на 100 *эв*. При более длительной экспозиции на составе продуктов РТК наблюдаются не только вторичные процессы, связанные с р-циями находящихся в зоне облучения продуктов РТК, но и с их защитным радиационным хим. действием. В линейной области указанные экспозиции дают 10—20% превращения исходного в-ва. С повышением т-ры состав продуктов РТК смещается в сторону состава обычного термич. крекинга. Даны предварительные подсчеты и обсуждено возможное промышленное применение РТК.

И. Руденская

**6М190. Новые данные о процессе изомеризации.** Folkins Hollis O., Hennig Harvey. A fresh look at the Isomerate process. «Oil and Gas J.», 1960, 58, № 23, 120—123 (англ.).—Опыт работы опытной установки изомеризации фракции *н*-$C_5H_{12}$ и *н*-$C_6H_{14}$. Октановая характеристика бензинов, содержащих изомеризованные компоненты, в рабочих условиях.

А. Равикович

**6М191. Контактные превращения непредельных углеводородов на опоках Поволжья.** Кувшинова Н. И., Грязев Н. Н. В сб. «Природн. минеральн. сорбенты». Киев, АН УССР, 1960, 273—282.—Проведены опыты с 2,4-диметилпентадиеном-1,3 (I), диаллилом (II), «диизобутиленом» (III), смесью гептенов и смесью октенов в присутствии вольской опоки. Для сравнения в тех же условиях ставились опыты с промышленным алюмосиликатным катализатором. Оба катализатора применяли в виде крупки с диаметром зерен 1—3 *мм*. Опыты с I проводили при 220° и объемной скорости 0,5 в 1 час. Основная масса катализата представлена полимерными фракциями, выход которых на опоке выше (84%), чем на промышленном катализаторе (73%). Глубина полимеризации на синтетич. алюмосиликате значительнее, чем на опоке. Содержание газа в опытах с опокой составляло 1,5%, а с алюмосиликатом 2,2% (на сырье). В процессе превращения I опока является более избирательнодействующим агентом, чем синтетич. алюмосиликат. Основные направления ее влияния — димеризация и р-ция перераспределения водорода. Опыты с II проводились на опоке при 220° и 250°, на синтетич. алюмосиликате — при 220° объемной скорости 0,5 в час. Выделения газа не наблюдалось. Основным направлением процесса в присутствии опоки являлись изомеризация и полимеризация II. Повышение т-ры способствовало увеличению выхода полимеров от 29 до 41%. Показано, что по изомеризующему действию опока не уступает флоридину и окиси алюминия, а по полимеризующей способности намного превосходит их и приближается к синтетич. алюмосиликату. Опыт с III проводили при 200, 256, 300, 345 и 400°. Основными направлениями превращения III является деполимеризация. Показана зависимость между характером пористости опок и их активностью в процессе очистки прессдистиллята термич. крекинга. Вольская опока и два образца привольской опоки, имея эффективный диаметр пор примерно одного порядка, дают одинаковое увеличение выхода полимеров по отношению к исходному бензину, равный прирост октанового числа по сравнению с таковым для прессдистиллята, очищенного над зикеевской опокой. Саратовская опока № 108, обладающая эффективным диаметром пор, близким к зикеевской опоке, аналогично проявляет себя и в процессе очистки бензина. Более мелкопористая опока № 1 малопригодна для парофазной очистки, давая намного худшие результаты, чем зикеевская опока.

И. Руденская

**6М192. Разработка новых методов испытания механической прочности алюмосиликатного шарикового катализатора.** Масагутов Р. М. «Тр. Башкирск. н.-и. ин-т по переработке нефти», 1960, вып. 3, 158—165.—Для определения прочности катализатора (КТ) при ударной нагрузке изготовлены и испытаны два прибора. Первый прибор состоит из металлич. трубки с соплом и воронкой, ударной плиты и кожуха. Воздух подают через сопло в трубку с внутренним диам. 6 *мм* и длиной 300 *мм*. Расстояние от конца направляющей трубки до стальной плиты 50 *мм*. Цилиндрич. кожух диам. 100 *мм* и длиной 300 *мм* имеет на своей поверхности большое кол-во отверстий диам. 1 *мм* для выхода воздуха. Предварительно устанавливают необходимый расход воздуха по реометру. Затем пробу КТ постепенно ссыпают в воронку, так чтобы КТ поступал из воронки в направляющую трубку по одному шарику. После прохождения через прибор всей навески прекращают подачу воздуха, вынимают ударную пластинку, высыпают смесь крошки и целых шариков через сито с отверстиями 2,5 *мм*. Вес КТ, оставшегося на сите после испытания, в процентах от взятой навески пробы является индексом прочности на ударную нагрузку. КТ до испытания прокаливают при 250° в течение 1 часа, длительность испытания 5 мин., кол-во пробы КТ составляет 5—10 *г*. Второй метод испытания прочности КТ под действием центробежной силы на приборе, предложенном ГрозНИИ в 1951 г. Для испытания КТ в этом аппарате навеску КТ помещают на конусную тарелку, которую приводят во вращение. Под действием центробежной силы частицы КТ отбрасываются к стенкам неподвижного цилиндра, ударяются о стенку или о неподвижные лопасти и падают на вращающуюся тарелку, где под ударами подвижных лопаток снова отбрасываются к стенкам цилиндра, и т. д. После испытания крошку отсеивают, кол-во КТ, оставшееся на сите в процентах на взятую навеску, является индексом прочности при испытании и по центробежному методу. Навеска КТ 50 *г*; перед испытанием КТ прокаливают при 250°; число оборотов мотора 1500 об/мин.

И. Руденская

**6М193. Работа установок каталитического крекинга.** Алексанян А. П. «Нефтяник», 1960, № 11, 17—18

**6М194. Кинетика деструктивной гидрогенизации гудрона романкинской нефти под давлением водорода 30 *ати*.** Капобашвили Я. Р., Голосов С. А. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 6, 1369—1374.—Деструктивной гидрогенизации подвергался гудрон ($d_4^{20}$ 1,0468, фракций до 500° 7%, S 3,22%) в смеси с разбавляющей фракцией (т. кип. 135—235°) (в кол-ве 30 вес. ч. на 70 вес. ч. гудрона) на проточной установке с реактором емк. 0,4 *л* в присутствии катализаторов: 1) 14% $MoO_3$ на $Al_2O_3$; 2) 8,2% $MoO_3$ на $Al_2O_3$; 3) 11,6% NiO на $Al_2O_3$. Условия гидрогенизации: 30 *ати*, 430—475°, объемная скорость подачи гудрона 0,7—1,96 *кг/л·час*, подача $H_2$ 1000 *л/кг* сырья. Степень расщепления гудрона определялась по выходу фракций, выкипающих до 500°. Найдено, что расщепление и обессеривание гудрона при деструктивной гидрогенизации описывается ур-нием Фроста: $v_0 \ln[1/(1-y)] = \alpha + \beta v_0 y$, где $v_0$ — объемная скорость подачи гудрона, $y$ — степень превращения в долях от единицы (0,387—0,994), $\alpha$ — константа скорости р-ции, $\beta$ — коэф. торможения Наиболее активным в р-циях расщепления и обессеривания оказался 2-й катализатор, наименее активным — 3-й катализатор. Вычислены кажущиеся энергии активации р-ции расщепления в присутствии каждого катализатора.

А. Равикович

**6М195. Ввод в эксплуатацию установки для полимеризации.**—«Шию ляньчжи, Shiyou lianzhi», 1960, № 5, 25—26 (кит.).—Приведена схема и краткое описание введенной в эксплуатацию на нефтеперерабатывающем з-де № 5 (КНР) установки для полимеризации.

А. Зоннтаг

6М196. **Исследования в области синтеза и превращений углеводородов. (О деятельности лаборатории мономеров института нефтехимических процессов Академии наук Азербайджанской ССР).** Мехтиев С. Д. «Азәрб. кимjа ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 2, 35—45 (рез. азерб.).—Начиная с 1950 г., лаборатория проводит обширные исследования хим. превращений углеводородов (У) нефти и природного газа с целью разработки методов получения на их основе продуктов органич. синтеза для народного хоз-ва. Изучался ряд вопросов, связанных с выяснением механизма каталитич. превращения У, галоидированием и гидрогалоидированием У, синтезом алкановых и циклановых У, нитро- и аминопроизводных циклич. У, выделением циклановых У из бензиновых фракций, окислением У, высокоскоростным пиролизом индивидуальных У и нефтяных фракций и др. Сообщаются основные результаты проведенных работ. А. Нагаткина

6М197. **Некоторые технико-экономические проблемы в германской химической промышленности в связи с переходом производства на нефтяное сырье.** Tramm Heinrich. Ein Gegenwartsproblem der deutschen Chemiewirtschaft. Die Umstellung auf den Rohstoff Erdöl. «Erdöl und Kohle», 1960, **13**, № 5, 331—340 (нем.).—Приводятся данные о мировом произ-ве хим. продуктов, в том числе из нефтяного сырья с 1950 г. по 1960 г. и плановые данные на 1965 г. Краткое описание технологич. процессов нефтехим. произ-в с получением первичных продуктов синтеза. Библ. 21 назв. С. Г.

6М198. **Получение кокса с низким содержанием серы и золы из кислых гудронов и мазута.** Gerassimow M. M., Rustschew D. D., Slawomirow G. K. Gewinnung von Koks mit niedrigem Schwefel- und Aschegehalt aus Raffinations — Abfallsäuren und Masut. «Erdöl und Kohle», 1960, **13**, № 1, 32—34 (нем.).—Проведены лабор. опыты по получению кокса из кислых гудронов (КГ) и промытых нейтрализованных. Выход кокса соответственно 12,5 и 18,8%, дистиллята 18,2 и 13,5 вес.%. Основная часть дистиллята — бензин с октановым числом 76, фракция 225—320° соответствует нормам на дизельное топливо. При коксовании 62—86% сернистых соединений переходит в газ. Кокс из КГ нельзя применять в качестве электродного, вследствие высокого содержания золы и серы (золы 8,06; 9,83%; S 1,15; 1,32 вес.%). Электродный кокс получен из смесей промытого КГ и мазута из Тюленово (золы 0,02; S 0,03%) в соотношениях от 1 : 10 до 1 : 1. Выход продуктов (в вес.%) соответственно: кокса 9—12,5; бензина с т. кип. до 200° 10—14; котельного топлива 65—72; газа и потерь 10—15. Качество кокса золы 0,8—4,0; S 0,5—1,5; летучих 5—12; W 0,5—0,6 вес.%. Качество дистиллята: $d_4^{20}$ 0,950; вязкость по Энглеру 3,85°, при 50°, золы 0,005 вес.%, S 0,45 вес.%, кокса по Конрадсону 0,35 вес.%; т-ра начала кипения 135°, выкипает до 200°—12,5; до 250°—22,5; до 300° — 41,2 об.%. Состав газа в об.%: 9,5 ($H_2S$ + + $CO_2$); 1,2% $O_2$; 4,8% $N_2$; 6,2% $C_nH_m$; 78,3% ($H_2$ + + $CH_4$ + $C_nH_{2n+2}$). Разработана схема промышленной установки, включающая блоки обессеривания КГ, примешивания мазута, коксования и дистилляции. Н. Кельцев

6М199. **Кинетика гидрогенизации этилена.** Wanninger L. A., Smith J. M. Kinetics of the hydrogenation of ethylene. «Chem. weekbl.», 1960, **56**, № 19, 273—277, Discuss. 277 (англ.).—В проточном реакторе диам. 6,25 *мм* была изучена кинетика гидрогенизации этилена на Ni-катализаторе, нанесенном на $Al_2O_3$ при давл. 1—5 *атм* и содержании $H_2$ в 40—90 мол.%. Измерения, проведенные при 30 и 80°, показали, что кажущаяся энергия активации составляет 11 600 *кал/г·моль*. Активность катализатора при взаимодействии с этиленом падает в связи с образованием ацетиленовых остатков. Предполагаемый механизм р-ции включает в частичную адсорбцию $H_2$ на поверхности катализатора и его взаимодействия с этиленом в газовой фазе. Из резюме авторов

6М200. **Установка для получения синтез-газа.**— «Texaco Development Corp. Коацу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind.», 1960, **24**, № 3, 141—144.—Кратко описаны технологич. схема получения синтез-газа газификацией нефтяного сырья по процессу Texaco Development Corp. и применяемое для этого оборудование. Приведены состав и свойства получаемого газа. Ю. Ермаков

6М201. **Методы газификации нефтяного сырья в ФРГ.** Cronier G. Flera oljeförgasningsmetoder! «Svenska gasverksfören. månadsbl.», 1960, **27**, № 5, 45—52 (шведск.).—Сообщается, что на газовом з-де в Вертгейме на Майне в вертикальных камерных печах помещено по 4 трубы из жароупорной стали, в которые подается смесь сжиженного газа, воздуха и перегретого пара в соотношении 1 : 2 : 7, которая предварительно подогревается до 400° в теплообменниках теплом отходящего газа; трубы заполнены Ni-катализатором. Получаемый газ имеет теплоту сгорания 2350 *ккал/м*³, которая путем карбюрации сжиженным газом доводится до 3810 *ккал/м*³. Выход газа 2640 *м*³/*т* сжиженного газа. К. п. д. процесса 80—85%. В Лихтенфельсе городской газ получают из сжиженного в керамич. камерах шириной 200 *мм*, заполненных Ni-катализатором; обогрев камер сжиженным газом. В камеры поступает смесь сжиженного газа, воздуха и перегретого пара в соотношении 1 : 2 : 5, подогретая в теплообменниках до 500°. Газ выходит из камер при 700°. Газ получается с теплотой горения 2550 *ккал/м*³ и карбюрируется сжиженным газом до 3880 *ккал/м*³. Выход газа 2610 *м*³/*т* сжиженного газа. К. п. д. 86%. Фирмой Копперс построена в Рейнпрейссен опытная установка для получения бытового газа из сжиженного газа, легкого бензина или природного газа. Процесс непрерывный, каталитич. Пиролиз смеси топлива, воздуха и водяного пара происходит в трубах из жароупорной стали, заполненных катализатором и помещенных в печи. Из легкого бензина получается газ с теплотой горения 3900 *ккал/м*³; выход его 2360 *м*³/*т*; к. п. д. 80%. Фирма Silamit-Indugas в Дюссельдорфе строит периодически действующие установки системы Р-3 для получения бытового газа из сжиженного газа или легкого бензина. Воздух и водяной пар, подаваемые на пиролиз и в смеси с топливом, предварительно подогреваются до 400°. Катализатор никелевый. Установки автоматизированы; импульс для переключения фаз дает т-ра катализатора. Из сжиженного газа получается газ с теплотой горения 2500 *ккал/м*³, который затем карбюрируется; из легкого бензина газ получается с теплотой горения 3900 *ккал/м*³. Выход газа, его состав и к. п. д. процесса такие же, как и при других периодич. процессах. Н. Богданов

6М202. **Об экономичности установок по производству метана.** Joppich W. Grenzgewinnbetrachtungen für Methangasanlagen. «Gesundh.-Ingr», 1960, **81**, № 5, 142—145 (нем.).—Сопоставляется экономичность установок по произ-ву метана биохимич. путем из различных отбросов с экономичностью других методов получения метана. Б. Энглин

6М203. **Сероуглерод из нефтяного сырья.**— $CS_2$ from liquid petroleum. «Chem. Process». (Engl.), 1960, **6**, № 9, 44—45, 65 (англ.).—Предлагаемый промышленный метод произ-ва $CS_2$ с использованием в качестве сырья котельного топлива и тяжелых нефтяных остатков, как показывают экономич. расчеты, имеет значительные преимущества по сравнению с обычным методом получения из $CH_4$. А. Некрасов

6М204. **Теплопередача в нефтяной трубчатой печи.** Thorneycroft W. T., Thring M. W. Heat transfer in a petroleum heater. «J. Inst. Fuel», 1960, **33**, № 232, 214—222 (англ.).—Дан краткий обзор предше-

вующих эксперим. работ по изучению теплопере-ачи в трубчатых печах. Приведены описания экспе-им. печи и новой аппаратуры, примененной для пределения локальных тепловых потоков, а также словия опытов, сводная таблица тепловых балансов данные потерь через стены кладки с указанием аспределения т-р по наружной поверхности печи. амеры излучения светящегося факела дали прибли-ительные значения эмиссионной способности 0,6 и редней т-ры факела 1430°. Приведены гистограммы редних тепловых нагрузок на группы из четырех руб, расположенных на боковой стене и на потолке амеры. Установлено, что распределение локальных епловых потоков по вертикальным боковым стенам ри сжигании газа более равномерно, чем при сжига-ии нефти. Библ. 27 назв. Б. Мокршанский

**6М205. Насосы центробежные нефтяные малой по-ачи.** Айзенштейн М. Д. «Хим. машиностроение», 960, № 5, 7—9

**6М206. К вопросу о механизме процессов адсорб-ионной очистки минеральных масел природными орбентами.** Раховская С. М., Грязев Н. Н. В сб. Природн. минеральн. сорбенты». Киев, АН УССР, 960, 262—272.—На основе изучения адсорбируемости ндивидуальных органич. к-т и их смесей выяснялась оследовательность их адсорбции из масел в условиях чистки, а также выявлялись величины «доступной» оверхности сопок, участвующей в этих процессах. словия проведения опытов были максимально приближены к разработанным ранее режимам очистки асел местными опоками. В качестве среды исполь-овали тщательно очищенное силикагелем трансфор-аторное масло ($n^{20}D$ 1,4889, $d_4^{20}$ 0,884, мол. в. 310). пыты адсорбции проводили при 60°. Изучали адсорб-ию из масел низкомолекулярных к-т: уксусной, про-ионовой, *н*- и *изо*-масляных к-т, а также салици-овой, пальмитиновой и нафтеновых к-т. Конц-ию к-т масле устанавливали титрованием 0,05 н. спирт. -ром КОН в присутствии α-нафтолфталеина. Адсор-ентами служили два образца опок (№ 12 из с. Ка-енный Яр, Сталинградской области и № 108 из г. Са-атова). Установлена следующая последовательность дсорбции в ряду изученных к-т: легче всего удаляют-низкомолекулярные жирные к-ты, затем — арома-ич., высокомолекулярные к-ты жирного ряда и труд-ее всего нафтеновые к-ты. Последние очевидно и бусловливают некоторую величину остаточной кис-отности, имеющейся даже у свежих масел. Изучение дсорбции некоторых бинарных смесей показало, что казанная последовательность адсорбции соблюдается при наличии двух к-т. Наиболее активной явилась пока из Каменного Яра, превосходящая зикеевскую поку. Значения кинетич. параметров показывают, что чистка турбинного масла природными сорбентами редставляет собой сложный процесс; при регенера-ии турбинных масел природными сорбентами наряду значительным развитием поверхностных явлений меет место также низкотемпературный гетерог. ка-ализ. Авторы считают, что в условиях очистки масел риродными сорбентами катализ преимущественно роявляется в их полимеризующем действии на смо-истые в-ва, содержащиеся в маслах. И. Руденская

**6М207. Установки для обессеривания на нефте-ерерабатывающем заводе Итимицу — Токуяма (Япо-ния).** Ямако Кацу, Асао Кэнъитиро, Та-ака Такэси. «Дорёку», Power, 1959, **9**, № 51, 379—82 (японск.)

**6М208. Опыт работы установки гидроочистки.** Жадановский Н. Б. «Химия и технол. топлив и асел», 1960, № 8, 57—63.—Изложен опыт работы уста-овки, запроектированной Гипронефтезаводом на ос-ове технологич. показателей, полученных ВНИИНП ВНИИНефтехим. Приведено описание изменений, несенных в схему, и режим работы, принятый на з-де. Рекомендован следующий график работы установки (дней в году): работа 290, простой 70—75, в том числе: регенерация и прокалка катализатора 10—15, выгрузка и загрузка катализатора 10—15, капитальный ремонт 20—25, текущий ремонт 15—20, остановка установки 5, пуск установки 10. И. Руденская

**6М209. Сопоставление пористой структуры и отбеливающей способности природных сорбентов.** Быков В. Т., Залевский Н. И. «Тр. Дальневост. фил. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим.», 1960, вып. 4, 109—112.—В лабор. условиях изучены отбеливающие свойства некоторых природных сорбентов (ПС) Дальнего Востока по трансформаторному маслу. Смесь масла с ПС в кол-ве 10 вес.% от очищаемого продукта перемешивалась 30 мин. при 20° и затем отстаивалась в течение 2 суток. Изменение цветности масла определялось колориметром КОЛ-1М, причем одновременно изучалось влияние измельчения на процесс отбеливания масла. Установлено, что пепловый и агломератный туфы по отбеливающейся способности стоят почти на одном уровне с зикеевской землей и активированным гильаби, а охинский диатомит значительно превосходит сравниваемые сорбенты. Измельчение от размеров 2—3 *мм* до крупности $< 0{,}15$ *мм* для большинства диатомитов, пепловых и агломератных туфов лишь незначительно изменяет их отбеливающую способность. Отбеливающие свойства сорбентов, не имеющих макропор, при измельчении резко повышаются, причем возрастание фактора отбеливания наивысшее у охинского диатомита и достигает ~3-кратного увеличения. А. Нагаткина

**6М210. Возникновение производства минеральных смазочных масел в России.** Екимов А. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ», 1960, № 8, 131—135

**6М211. Влияние глубины фенольной очистки на химический состав и физико-химические свойства трансформаторных масел из сернистых нефтей.** Гольдберг Д. О., Садчикова М. Ф., Фаткуллина Н. С. «Тр. Башкирск. н.-и. ин-т по переработке нефти», 1960, вып. 3, 82—90.—Результаты исследования образцов масел, полученных при очистке маловязкого сернистого дистиллята фенолом, взятым в кол-ве от 100 до 600%, показали, что фенол из данного сырья извлекает предпочтительно полициклич. ароматич. и сернистые соединения. Глубина обессеривания при очистке 600% фенола достигает 84%, а степень удаления полициклич. ароматич. компонентов 85%. Глубокое извлечение полициклич. ароматич. компонентов и сернистых соединений из туймазинского маловязкого дистиллята ухудшает его стабильность против окисления по ГОСТ — 981-55. Фенол очень энергично извлекает полициклич. ароматич. компоненты. По этой причине повышение кол-ва фенола до 300% и выше приводит к резкому снижению содержания полициклич. и сернистых компонентов, что вызывает явление переочистки масел. В отличие от масел из бакинского и эмбенского сырья при очистке фенолом от 100 до 600% не удалось получить из сернистого сырья трансформаторного масла, кондиционного по общей стабильности в соответствии с существующим ГОСТ. И. Руденская

**6М212. Выделение низкозастывающих фракций из легких смазочных масел способами адсорбции и термической диффузии.** Юй Юн-чжун, Сун Цзюань-линь, Yu Yung-zhong, Sung Chuen-lin. «Жаньляо сюэбао, Ranliao xuebao, Acta facalia sinica», 1960, 5, № 1, 16—20 (кит.; рез. англ.).—Исследовано выделение низкозастывающих фракций юминьского легкого смазочного масла способом адсорбции на силикагеле, $Al_2O_3$, активированной глине и активированном угле и способом термич. диффузии. При адсорбции силикагелем, $Al_2O_3$ и активированной глиной было получено лишь небольшое кол-во низкозастыва-

ющего масла, при этом т-ра застывания бо́льшей части масла повысилась по сравнению с исходной. Установлено, что эффективным адсорбентом для выделения низкозастывающих фракций является активированный уголь, особенно фушуньский, при помощи которого была выделена фракция с т. заст. $<-35°$ (т-ра застывания исходного масла $-35°$) в кол-ве 40% и может быть выделена фракция с т. заст. $-63°$. Термич. диффузия также является эффективным способом выделения низкозастывающих фракций, позволяющим получить фракцию с т. заст. $\geqslant -55°$.

Э. Левина

**6М213. Адсорбция смолистых веществ мунайлинской нефти на парафине.** Яценко Э. А., Гуцалюк В. Г. «КазССР Ғылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. хим.», 1960, вып. 1 (17), 100—104 (рез. каз.).—Смолистые в-ва из мунайлинской нефти выделяли адсорбцией на силикагеле марки АСК (30—40 меш). Суммарные смолы десорбировали из силикагеля спирто-бензольной смесью состава 1 : 1. Спиртобензол отгоняли, затем смолы освобождали от асфальтенов обработкой 40-кратным объемом петр. эфира, эфир отгоняли, смолы сушили в вакууме при 50—60°. Часть смолистых в-в разделяли на силикагеле на более узкие фракции, причем десорбенты применялись в следующей последовательности: $CCl_4$, бензол, ацетон и спирто-бензол. В опытах по изучению адсорбции смол в качестве адсорбента применяли парафин оксо-синтеза, содержащий 98% нормальных углеводородов и 4% изо-парафинов. Р-рителем смол служил эталонный гептан, насыщенный парафином при **18°**. Показано, что поглощение смолистых в-в мунайлинской нефти на твердом парафине имеет адсорбционный характер. Наибольшей адсорбционной способностью по отношению к парафину обладают компоненты, входящие в состав бензольной фракции смол указанной нефти.

И. Руденская

**6М214. О технологии производства бензола из газбензина камерных печей.** Сийрде Э. К., Раукас М. М., Уус Э. Г. «Tallina polütehn. inst. toimetised, Тр. Таллинск. политехн. ин-та», 1959, **A**, № 165, 140—147.—Разработана технология и предложена схема процесса получения чистого $C_6H_6$ из газового бензина камерных печей газосланцевых з-дов. Процесс состоит из трех фаз: выделение бензольной фракции ректификацией, обработка выделенной фракции 92%-ной $H_2SO_4$ и очистка $C_6H_6$ кристаллизацией.

Из резюме авторов

**6М215. Методика выделения и исследования озокеритов.** Бондарева М. М. «Тр. Всес. нефтегаз. н.-и. ин-т», 1960, вып. 27, 59—64.—По описанной методике озокерит экстрагируют из руды бензиновой фракцией 75—95°, после чего из руды извлекают оставшиеся смолы экстракцией смесью 4 ч. бензола и 1 ч. этанола. Экстрагированный озокерит разделяют на смолы (адсорбцией силикагелем), масла (из фильтрата после отфильтрования твердых углеводородов из р-ра обессмоленного озокерита в 30-кратном объеме смеси 65 ч. бензола и 35 ч. ацетона при $-21°$) и 3 фракции твердых углеводородов (перекристаллизацией из смесей бензола и ацетона). А. Равикович

**6М216. Исследование старых озокеритовых отвалов.** Сухарев М. Ф., Маилянц Н. В. «Тр. Всес. нефтегаз. н.-и. ин-т», 1960, вып. 27, 40—46.—Исследованы озокериты, содержащиеся в отвалах после извлечения озокерита из руд месторождений Борислав и Дзвиннячи путем обработки водой. Установлено, что озокериты из отвалов по фракционному составу, микроструктурам и т-рам плавления мало отличаются от озокеритов из руд, при этом среднее содержание озокерита в бориславских отвалах 0,4—0,8% и в дзвиннячских 0,8—2,6, при содержании в рудах соответственно 1,6—2 и 1,4—3,3%. Рекомендуется промышленное извлечение озокерита из отвалов путем эк-трагирования.

А. Равикови

**6М217. Обогащение озокеритовых руд.** Трухи З. И. «Тр. Всес. нефтегаз. н.-и. ин-т», 1960, вып. 2 11—18.—Описан центробежный промывочно-протиро ный аппарат (А) для получения обогащенного озо ритом концентрата из руды. При испытании А из и мельченной руды месторождения Аймен-Мешед с с держанием 2% озокерита (размер частиц 50—1 м получено 0,7% концентрата с содержанием 85% оз керита. Дана схема обогащения руды месторожден Аймен-Мешед с применением А и схема обогащен флотационным способом руды бориславского мест рождения с получением концентрата, содержащ 14—15% озокерита.

А. Равикови

**6М218. Вязкость битумов.** Harva O. Bitum viskositeetista. «Tekn. kem. aikakauslehti», 1960, 1 № 8, 259—261 (финск.; рез. англ.).—Найдено, что д различных битумов (дистиллятных и остаточных) з висимость кинематич. вязкости ($\nu$) от т-ры в °К (T подчиняется ур-нию Корнелиссена — Ватерма $\lg \nu = A/T^x + B$, где $x = 3$, $A$ и $B$ — константы д данного битума.

А. Равикови

**6М219. Повышение температуры размягчения би тума окислением.** Чжан Шу-пэй. «Цзяньчжу цай ляо гунъе, Jianzhu cailiao gongye», 1960, № 1, (кит.).—На пекинском рубероидном з-де для повыш ния т-ры размягчения битумов, имеющих низкую т-р размягчения, их окисляют с целью применения произ-ве рубероида высокого качества. Окислен производят посредством непрерывной продувки во духа (15 $м^3$ воздуха на 1 $т$ битума в час) через н гретый до 250° битум в течение 4 час. В этих услови т-ра размягчения битумов повышается примерно 60 до 90,25°, что соответствует стандартам КНР.

А. Зонит

**6М220. Примеры улучшения качества битумов процессе их производства.** Berger C. W. How ref ners have solved some asphalt problems. «Oil and Ga J.», 1960, 58, № 22, 97 (англ.)

**6М221. Битумные эмульсии.** Bradshaw L. C. B tumen emulsions. «Paint Technol.», 1960, **24**, № 27 19—23 (англ.).—Приведены общие сведения о спос бах получения битумных эмульсий и их свойства Уделено внимание вязкости эмульсий. И. Руденска

**6М222. Современное состояние использования пр родного газа в химической промышленности Япон** Enomoto Ryuichiro. Present status of the nat ral gas chemical industry. «Bull. Japan Petrol. Inst 1960, 2, 110—116 (англ.).—Приведены данные по и пользованию природного газа для нужд хим. пром-с Японии, главным образом для синтеза метанола произ-ва удобрений.

В. Щек

**6М223. Определение вязкости жидкого** $н$**-пента** Tans A. M. P. Find viscosity of liquid n-pentane. «Pe rol. Refiner», 1960, **39**, № 7, 167 (англ.).—Предложе номограмма для определения вязкости $н$-$C_5H_{12}$ (в жи кой фазе) как функции т-ры и давления. И. Берл

**6М224. Соотношение между низшими предела воспламенения и отношением С : А для парафинов углеводородов.** Mochizuki Masashi. Verhält Zwischen den Unter — verbrènnungsgrenzen und C Rationen von Paraffinischen Kohlenwàsserstoffen. «Ко каяку кёкайси, J. Industr. Explos. Soc., Japan», 19 **20**, № 5, 361—362 (нем.).—Дано теоретич. обоснова соотношению между низшими пределами воспламе ния ($L$) для смесей парафиновых углеводородов с во духом и отношением $C : A$, где $C$ — уменьшение об ема после воспламенения пробы газа с избытком во духа, а $A$ — объем образовавшейся $CO_2$. $C : A = 1/2 + 3/2\, n$, где $n$ — число атомов углерода в молеку углеводорода. $L = K(C : A - 1/2)$. При $K = 4$ получа ся прямая линия, хорошо совпадающая с линией, строенной по данным Говарда с соавторами.

Б.

6М225. **Конверсия природного газа с водяным паром на железо-никелевых катализаторах.** Ибрагимов Ю. И., Гребенщикова Н. П., Алиев Я. Ю., Сигов С. А. «Узб. химия ж., Узб. хим. ж.», 1960, № 4, 49—54 (рез. узб.).—Сообщаются результаты лабор. опытов по конверсии природного газа Бухарского месторождения с целью получения обогащенного водородом газа. Опыты вели на окисном Al-Fe-Cr-катализаторе, а также с введением в него Ni; соотношение водяной пар : газ составляло 5 : 1; температурный режим 600—900°. Показано, что Al-Fe-Cr-катализатор оказался малоактивным, но его активность значительно повышается с добавлением Ni (максим. активность достигнута при 10—15%-ном содержании Ni). Предложенный способ термич. обработки исключил усадку катализатора, который сохранял начальную активность при т-рах конверсии 900—600°. К. З.

6М226. **Низкотемпературная ректификация природных газов.**—Refrigeration boosts LPG recovery. «Chem. Engng», 1960, 67, № 19, 96, 98, 100 (англ.).—Для выделения $C_3H_8$, $C_4H_{10}$ и высших углеводородов из природного газа месторождения Лак (Франция) применяют специально спроектированные теплообменники, каскадную систему охлаждения, что улучшает селективную конденсацию углеводородов из тощего газа. Приведены схемы предлагаемого оборудования. И. Берлин

6М227. **Изучение реакций сероокиси углерода в процессе обработки природного газа.** Arnold J. L., Hall C. K., Pearce R. L. A study of carbonyl sulfide in natural gas processing. «Oil Canada», 1960, 12, № 38, 33—38 (англ.).—Описаны продукты и скорости р-ции при взаимодействии COS (I) и водн. алканоламинов, а также I и $K_2CO_3$. Показано, что 99% I, присутствующего в газообразных углеводородах, можно удалить водн. диэтаноламином (II), отработанный р-р регенерируется обработкой с паром. С помощью ИК-лучей, масс-спектроскопии и газовой хроматографии изучались системы II—I, диэтаноламин — I, $K_2CO_3$ — I, II — $CS_2$. Показано, что при обработке газов, содержащих I и $CS_2$, имеют место потери, благодаря взаимодействию II и I. Библ. 7 назв. Г. Марголина

6М228. **Переработка природного газа в Хилверсуме (Нидерланды)** Hellendoorn G. H., Baars J. H. F. Het omzetten van aardgas te Hilversum, «Gas» (Nederl.), 1960, 80, № 9, 147—156 (гол.; рез. англ.)

6М229. **Использование углеводородных газов для нефтехимических производств.** Борисович Г. Ф., Хохряков П. А. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 2 (14), 7—11.—Приведены общие колич. и качеств. характеристики углеводородных газов (природных, попутных нефтяных, коксовых и других) с оценкой их как сырьевых источников для произ-ва хим. продуктов в СССР в ближайшие годы (до 1965 г.). К. З.

6М230. **Расчетный метод определения давления однофазного состояния газоконденсатных систем.** Фарзане Н. Г. «Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ», 1960, № 6, 71—76. Для расчетного определения давления однофазного состояния многокомпонентной системы $P_{oc}$ предложена ф-ла $P_{oc} = f(\mu, \mu_в, t)$, где $\mu = \Sigma m_i \mu_i$ — средний мол. вес; $m_i$ и $\mu_i$ — соответственно мольные доли и мол. веса компонентов смеси; $\mu_в$ — сумма произведений вес. конц-ий компонентов, входящих в смесь, на их мол. веса и $t$ — т-ра. Был построен изотермич. график в координатах $P$, $\mu_в$ и рабочие графики, представляющие собою семейство кривых $\mu_в$, в координатах $P$, $t$ при определенном значении $\mu$. Приведены примеры расчета. А. Некрасов

6М231. **Проект газо-бензинового завода фирмы Texas Eastern Transmission Co. в Rayne (Texas, США).** Bozeman H. C., 12,600 bbl. of liquids daily from 169 M. M. c. f. of wet gas. «Oil and Gas J.», 1960, 58, № 31, 131—132 (англ.).—Основные положения проекта, предусматривающего получение 2000 $м^3$ жидких конденсатов (стабилизованного газолина и пропан-бутановой смеси) при переработке 4 700 000 $м^3$ природного газа, богатого бензином. А. Равикович

6М232. **Из опыта эксплуатации газобензиновых заводов.** Чуракаев А. «Нефтяник», 1960, № 11, 14—15

6М233. **Подземное хранение сжиженного нефтяного газа района Анвера (Бельгия).** Dorzee M. P. Le stockage souterrain de gaz de pétrole liquéfiés d'Anvers. «Rev. pétrol.», 1960, № 1026, 41—43 (франц.)

6М234. **Искусственные подземные хранилища для сжиженных нефтяных газов.** Scisson S. E. Planning for mined underground storage. «Gas Age», 1960, 125, № 12, 24, 28—30 (англ.)

6М235. **Кондиционирование газа путем увлажнения и распыления масла.** Asselineau P., Herve R. Prove di condizionamento del gas mediante riumidificazione e nebulizzazione d'olio. «Gas (Ital.)», 1959, 9, № 10, 301—309 (итал.).—Приведены результаты опытов, проведенных на распределительной сети в Крейле (Франция) по кондиционированию газа путем его увлажнения и распыления в нем масла (как из каменноугольной смолы, так и нефтяного происхождения) с целью испытания нового аппарата для распыления и для изучения влияния кондиционирования газа на эксплуатацию сети. Для проведения опытов был использован сухой коксовый газ, газ, насыщенный водяным паром, и газ, одновременно насыщенный водой и распыленным в нем маслом. Сравнение результатов показало, что наибольшее кол-во нарушений работы сети (утечки газа) имело место при работе с сухим газом, а затем с влажным газом. Газ с распыленным маслом дает наиболее удовлетворительные результаты. Поскольку испытывавшийся участок сети является типичным для газораспределительной сети Франции, то считается, что подобные же удовлетворительные результаты этот способ даст и в любом другом случае. Примененный распылитель масла обеспечивал автоматически постоянное содержание масла в газе и достаточную стабильность получаемого тумана. Приведена схема аппарата. В. Щекин

6М236. **Передача газов на дальние расстояния.** Krüger Wolfgang. Die Fortleitung realer Gase. «Neue DELIWA-Z.», 1960, № 1, 22—24 (нем.).—Показано, что при передаче реальных газов по трубопроводу, особенно при небольшом соотношении между начальным и конечным давлением и высоком давлении газа в трубопроводе, получаются значительно бóльшие потери давления, чем при передаче идеальных газов. На основе ур-ния состояния Scatchard'a выведено ур-ние падения давления газа в газопроводе для реальных газов. Н. Лапидес

6М237. **Производство ацетилена в США.** Siecke W. F. Gesicherter Absatz für US-Acetylen. «Chem. Ind.», 1960, 12, № 9, 461—464, 700 (нем.; рез. англ.)

6М238. **Применение обращенного диффузного пламени для получения ацетилена и этилена из предельных углеводородов.** Arthur J. R., Napier D. H. The use of reversed diffusion flames for the production of acetylene and ethylene from paraffin hydrocarbons. «Combustion and Flame», 1960, 4, № 1, 19—28 (англ.).—С применением горелки оригинальной конструкции изучен состав продуктов неполного сгорания в обращенном диффузном пламени метана и пропана (I) со смесями $O_2 + N_2$ различного состава, а также со смесями $O_2 + N_2$ с добавкой водяного пара. Исследовано влияние соотношения скоростей подачи окислителя и углеводорода ($V/v$), линейной скорости подачи окислителя ($V$) и предварительного подогрева газов на состав получаемых продуктов. Влияние $V/v$ зависит от соотношения между сечением горелки и сече-

нием сопла, подающего воздух ($R/r$), и для каждого $R/r$ существует оптимальное, с точки зрения выхода ацетилена (II), значение $V/v$. При малых величинах $R/r$ и при больших величинах $V/v$ характер пламени и состав продуктов сгорания приближаются к получаемому с обычным необращенным пламенем. При изменении соотношения $N_2/O_2$ в пределах 1,5—3,0 степень превращения $CH_4$ в II варьирует в интервале 15,6—17%. Изменение $V$ в пределах 50—100 *см/сек* не сказывается на составе продуктов сгорания и не приводит к образованию турбулентного пламени. При использовании I, также как и с метаном, разбавление $O_2$ азотом в интервале $N_2/O_2 = 0{,}9—3$ мало сказывается на степени конверсии в II (19—20%) и выходе этилена (5,2—6,4%). Применение чистого $O_2$ резко снижает конверсию в II, несколько повышая выход этилена. В продуктах сгорания при этом резко возрастает кол-во $CO_2$. Предполагается, что этилен частично получается из I, образующего закалочную оболочку вокруг пламени. Это подтверждается тем, что при уменьшении подачи I выход этилена резко падает и, наоборот, резко возрастает при предварительном подогреве I до т-ры, близкой к т-ре его крекинга. Попытки дополнительной закалки продуктов р-ции введением водяного охлаждения (путем впрыска воды или применения водяной наружной рубашки) не дали положительных результатов. Предварительный подогрев реагирующих газов — воздуха до 200° и I до 450—600° несколько увеличивает выход II. Применение пара в качестве разбавителя приводит к увеличению содержания $CO_2$ и некоторому возрастанию кол-ва II, однако меньшему, чем этого следовало ожидать в том случае, если бы пар являлся только разбавителем, а не взаимодействовал также и химически. Значительно увеличивается при этом содержание водорода в газе. Максим. выход II (7%) и этилена (14,5%) получен из I. Рассматривается вероятный механизм процесса, приводится конструкция горелки и эксперим. материал в виде графиков и таблиц.

В. Щекин

6М239. **О составе и термодинамических функциях вступающего в химические реакции горючего газа в углеводородо-воздушных смесях.** Kaeppeler H. J., Baumann G. Zusammensetzung und thermodynamische Funktionen chemisch reagierender Feuergase von Kohlenwasserstoff — Luftgemischen. «Mitt. Forschungsinst. Phys. Strahlantriebe», 1957, № 9, 221 S. (нем.)

6М240. **Дорожная детонационная стойкость бензинов, используемых японским автотранспортом.** Uchinuma Kazuo, Nakajima Kiyoshi. Road antiknock qualities of gasolines by Japanese automobiles. «Bull. Japan Petrol. Inst.», 1960, 2, 41—49 (англ.).— Требуемое октановое число для машин автотранспорта в Японии лежит между ~70 и 80 при степенях сжатия 7:1—8:1 соответственно. Для автобусов и грузовых машин требования несколько повышаются. Приведены дорожные детонационные характеристики товарных бензинов и соотношения между дорожными и лабор. октановыми числами.

А. Некрасов

6М241. **Изомеризация и получение высокооктановых компонентов моторных топлив.**— Isomerization for the sensitiveminded, «Canad. Chem. Process.», 1960, 44, № 8, 36—37 (англ.).—Кратко описаны основные черты современных процессов изомеризации и рассмотрены преимущества и перспективы применения получаемых продуктов в качестве компонентов моторных топлив, мало чувствительных к методу определения октанового числа (исследовательскому и моторному).

В. Щекин

6М242. **Повышение дорожного октанового числа (бензинов).** McGrath H. G., Knaus J. A., Lockerbie T. E., Buerstetta F. D., Warren T. W. Amélioration de l'indice d'octaneroute. Base d'évaluation du procédé. «Chimie et industrie», 1960, 83, № 5, 685—696 (франц.; рез. англ., нем., исп.).—Приводятся результаты исследования фирмами Kellogg Co. and Ethyl gasdine Corp. (США) экономичности различных методов повышения дорожного октанового числа (ОЧ) бензинов каталитич. крекинга. В качестве примера был взят типовой з-д, перерабатывающий 7950 $м^3$ мидконтинентской нефти в сутки и выпускающий 40% «премиального» этилированного бензина с ОЧ по дорожному методу 101—103 и 60% этилированного бензина «регулярного» сорта с ОЧ по исследовательскому методу на 7 пунктов ниже дорожного ОЧ «премиального» бензина (исходным сырьем для получения «премиального» бензина служила фракция $C_3 - C_4$). На 4 автодвигателях с высокой степенью сжатия испытывались 11 топливных смесей бензина каталитич. крекинга $C_5 - C_6$, продукта каталитич. реформинга фракции $C_{7+}$, продукта умеренной и глубокой изомеризации $C_5 - C_6$, а также алкилатов, полученных при алкилировании пропиленом и бутиленом и взятых в разных соотношениях. Все «премиальные» бензины состояли из 40% фракции $C_5 - C_6$, 40% продукта каталитич. реформинга $C_{7+}$, 20% алкилата, 0,52—0,78 *мл* ТЭС/*л* и *н*-бутана для обеспечения упругости паров по Рейду 0,7 *кг/см²*. Установлено, что для произ-ва «премиального» бензина с ОЧ ~102 наиболее выгодно применять фракцию $C_5 - C_6$ каталитич. крекинга; для достижения более высокого ОЧ целесообразнее использовать изомеризованную фракцию $C_5 - C_6$, так как при этом не требуется такого глубокого реформинга. Экономика повышения дорожного ОЧ бензина с 101 до 102 в обоих случаях равноценна, но дальнейшее его повышение до 103 с бензином каталитич. крекинга недостижимо и для этой цели необходимо применять продукты изомеризации.

Э. Левина

6М243. **О наличии 3,4-бензпирена в выхлопных газах дизелей.** Pichlen Helmut, Deschner Egbert. Zur Frage des Auftretens von 3.4-Benzpyren im Abgas eines Diesel motors. «Brennstoff-Chemie», 1960, 41, № 9, 276—279 (нем.).—На одноцилиндровом дизеле при различных нагрузках исследовалось содержание 3,4-бензпирена в саже и выхлопных газах, освобожденных от сажи, в условиях работы двигателя на товарном дизельном топливе (ДТ) и когазине (КГ); сажа из газа извлекалась с помощью электростатич. фильтра. Определение 3,4-бензпирена в саже приводилось спектроскопич. методом после экстрагирования фильтра бензолом (приводится методика определения 3,4-бензпирена). Показано, что освобожденный от сажи выхлопной газ не содержит 3,4-бензпирена. Наибольшее кол-во сажи образуется на малых числах оборотов при большой нагрузке, причем дает заметно меньше сажи, чем ДТ. При работе на ДТ содержание 3,4-бензпирена достигает $56 \cdot 10^{-8}$ *г/м³* выхлопного газа, а при работе на КГ $7 \cdot 10^{-8}$ *г/м³*.

Б. Энглин

6М244. **Кинетика синтеза углеводородов из окиси углерода и водяного пара на кобальтовом катализаторе.** Лавров Н. В., Мосин А. М., Богданов И. Ф. «Узб. химия ж., Узб. хим. ж.», 1960, № 4, 62—66 (рез. узб.).—При исследовании кинетики каталитич. синтеза углеводородов из CO и водяного пара предложен расчетный метод. В основу расчета положены р-ции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$; $CO + 2H_2 = {}^1/_n(CH_2<)_n + H_2O$. Опыты вели в стальном автоклаве на 600 *мл* с внутренним диам. 27 *мм*. Параметры опыта меняли, допуская стабильность катализатора при синтезе из CO и $H_2O$. Для обработки эксперим. данных использовалось выведенное ур-ние: $\alpha dx/d1/v_0 = r$, где $\alpha$ — содержание компонента в исходной смеси, $x$ — степень превращения компонента в долях 1, $r$ — скорость р-ции в *л* газообразного или парообразного превращенного компонента на *л*/катализатора/час; $v_0$ — объемная скорость пропускания паро-газовой смеси *л*/*л* катализатора/час. Обнаружено, что в условиях синтеза вначале протекает первичная, медленная р-ция водяного газа, а за-

**тем** — вторичная быстрая р-ция синтеза из окиси углерода $H_2$, с образованием воды. Выведено дифференциальное ур-ние скорости конверсии, определена энергия активации реакции. А. Некрасов

6М245. **Современные направления в синтезе Фишера — Тропша.** Утида Хироси. «Никкакё гэппо, Nikkakyo geppo», 1959, 12, № 7, 403—407 (японск.).— Популярная статья о методах синтеза из CO и $H_2$: синтез при нормальном давлении на Co-катализаторах, синтез во взвешенном слое (в жидкой и газовой фазе), синтез в стационарном слое по способу Ruhrchemie — Lurgi. Ю. Ермаков

6М246. **Об устранении запаха продуктов, получаемых путем синтеза Фишера — Тропша, с помощью экстракции растворителями.** Kowalski Georg, Tysko Maria. Beitrag zur Geruchsbeseitigung von Produkten der Fischer-Tropsch-Synthese durch Lösungsmittelextraktion. «Brennstoff-Chemie», 1960, 41, № 8, 229—230 (нем.).—На основе опытов по устранению запаха когазина, получаемого по методу Фишера — Тропша, экстракцией различными р-рителями установлено, что наиболее подходящим для этой цели является водн. р-р фенола. Фенол с содержанием 5% воды смешивается при 4—5-кратном встряхивании с когазином в соотношении от 1 : 3 до 1 : 5, с последующей промывкой р-ром NaOH или лучше водн. р-ром ацетата аммония. При этом достигается полное удаление запаха когазина. Ю. Ветошкин

6М247. **Влияние неравновесного состава продуктов сгорания водорода на удельный импульс ракетного двигателя при низких давлениях.** Hall J. Gordon, Eschenroeder A. Q., Klein J. J. Chemical nonequilibrium effects on hydrogen rocket impulse at low pressures. «ARS Journal», 1960, 30, № 2, 188—190 (англ.).—На основании термохим. расчетов изменения параметров газового потока неравновесного состава в ракетном двигателе, работающем на водороде, при низких давлениях, в широком диапазоне изменения т-р в камере сгорания от 3000 до 4500° К и различных формах выходного сопла показано, что максим. возможный уд. импульс ($I_{\smile}$) значительно снижается при переходе от равновесного к неравновесному составу продуктов истечения из сопла при постоянной его конфигурации. При равновесном составе продуктов истечения снижение давления в камере сгорания от 100 до 0,1 *атм* вызывает резкое увеличение $I_{\smile}$, причем это увеличение будет тем больше, чем больше т-ра в камере сгорания. Для неравновесного потока при снижении давления кривая изменения $I_{\smile}$ имеет максимум, который с повышением т-ры смещается в сторону более высоких давлений. Практически возможный уд. импульс в условиях равновесного потока значительно ниже $I_{\smile}$, однако для неравновесного потока эта разница составляет $\leqslant$ 3%. В. Зрелов

6М248. **Углеводородные реактивные топлива США. (По лит. данным).** Чертков Я. Б. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 10, 64—68.—Обзор. Библ. 18 назв.

6М249. **Производство двухкомпонентного твердого ракетного топлива.** Holmes Jay. Double-base solids still standard despite inroads by polyurethane. «Missiles and Rockets», 1959, 5, № 37, 16 (англ.).—Несмотря на использование для ракет «Полярис» нового твердого ракетного топлива (ТРТ) на основе полиуретана, за последнее время усовершенствована технология произ-ва ранее разработанного двухкомпонентного ТРТ на основе нитроцеллюлозы и нитроглицерина. При получении зарядов ТРТ весом до 1200 *кг* для ракет большой мощности гранулированная нитроцеллюлоза в чистом виде или с примесью нитроглицерина загружается в пластмассовый кожух необходимой формы и вначале сушится от избытка влаги и летучих компонентов под вакуумом в течение 12 час. Затем спрессованная масса нитроцеллюлозы полностью пропитывается нитроглицерином, который с добавкой пластификатора и стабилизатора подается при 20° под давлением воздуха. Отверждение заряда ТРТ осуществляется при 38—93° в течение нескольких суток. После этого он охлаждается 24 часа до ~20°. В настоящее время ТРТ получается по данной технологии на опытной установке и проходит испытания. В. Зрелов

6М250. **Соединения бора — высокоэффективные ракетные топлива.** Krause Karl Heinz. Borverbindungen — energiereiche Kraftstoffe. «Z. Flugwiss.», 1960, 8, № 6, 172—176 (нем.; рез. англ., франц.).—Описание «экзотических» однокомпонентных ракетных топлив, выпускаемых американской фирмой Callery Chemical Co. под общим наименованием HiCal, обладающих большим запасом энергии на единицу веса, в состав которых входят элементы B, C и H. Приведены важнейшие физ.-хим. свойства 15 наименований топлив. Помимо основного назначения упоминаются области применения отдельных типов соединений. А. Некрасов

6М251. **Сжигание тяжелой нефти.** Clarke J. S., Hudson G. J. Heavy oil burning. «Trans. Inst. Marine Engrs», 1959, 71, № 5, 135—157. Discuss., 157—172 (англ.).—Охарактеризовано 2 основных типа оборудования при сжигании тяжелой нефти: камеры дожигания (комбасторы), в которых заканчивается горение, прежде чем газы поступят в топку и «регистры», не имеющие факела и служащие для ввода в топку топлива и воздуха. Перечислены основные физ.-хим. свойства промышленных жидких топлив (Т), приведены физ. параметры, от которых зависит распыление. В качестве основного критерия для определения тонкости распыления принят средний диаметр Саутера (S. M. D.), удовлетворяющий ур-нию: S. M. D. = 335 $P^{-0,348} \cdot F^{0,209} \cdot \nu^{0,215}$, где $P$ — перепад давления в распылителе в фунтах/кв. дюйм, $F = Q/\sqrt{P}$, причем $Q$ — расход Т в галлонах/час; $\nu$ — кинематич. вязкость Т *сст*. Описаны главные типы распылителей. Даны ф-ла и графики для определения продолжительности испарения и горения капли Т, показана зависимость отложения кокса от содержания в Т ароматич. углеводородов и от толщины воздушной пленки, от условий перемешивания Т с воздухом и стабилизации факела при разных типах форсуночных устройств. Показана возможность, исходя из ур-ний движения и испарения, определить путь капли разных размеров в топке. Приведена ф-ла для определения уд. тепловыделения в единицу времени на единицу давления и единицу объема топочной камеры. Перечислены главнейшие мероприятия для борьбы с коррозией металла комбасторов вследствие наличия S и V и отмечена роль т-ры, а также отдельных элементов, входящих в состав сплавов. Б. Мокршанский

6М252. **Исследование прокачиваемости нефтетоплив на лабораторной установке.** Wyllie D., Jones J. T. The study of fuel oil pumpability using a laboratory pumping rig. «J. Inst. Petrol.», 1960, 46, № 437, 161—176. Discuss., 177—182 (англ.).—С целью выяснения условий разгрузки танкеров исследованы скорости течения, напряжения сдвига и кажущиеся вязкости застывшего нефтетоплива в змеевиковом трубопроводе (внутренний диам. 10 *см*, длина 40 *м*), присоединенном к всасывающей стороне насоса, в зависимости от условий предшествовавшего охлаждения нефтетоплива. Найдено соответствие между вязкостями, измеренными в трубопроводе и в ротационном вискозиметре при одинаковых скоростях сдвига. А. Равикович

6М253. **О значительной экономии мазута за счет использования отжатой на прессе древесной коры на бумажной фабрике.** Barker Ernest F. Huge bark press at Scott saves large quantities of fuel oil. «Paper

Trade J.», 1960, **144**, № 19, 46—47 (англ.).—Описан пресс для обезвоживания древесной коры от $W = 73\%$ до $W = 53\%$. Отжатая кора с добавлением мазута служит топливом для 5 котлов общей паропроизводительностью 100 *т/час*; расход мазута минимален.

Б. Мокршанский

6М254. **Новые моторные масла для карбюраторных двигателей, не образующие углеродистых отложений.** Brunner M. Huiles de graissage «sans dépôts». Une remarquable réalisation nouvelle dans le domaine des lubrifiants pour moteurs à essence. «Rev. automob.», 1960, 55, № 31, 13, 15 (франц.).—Рассмотрены осложнения в работе карбюраторных двигателей, вызываемые углеродистыми отложениями в камерах сгорания и других частях двигателя, влияние на образование этих отложений наличия зольных присадок в топливе и масле и применение новых универсальных масел «Shell X-100 Multigrade», содержащих беззольные присадки, не дающие углеродистых отложений. В состав указанных масел входят полиметакрилат мол. в. ~100 000, содержащий органич. основание, в качестве детергентной и вязкостной присадки, и беззольная фосфорсодержащая присадка. А. Равикович

6М255. **Электрохимическое хлорирование твердого парафина.** Blum Lazar Lva. Die elektrochemische Chlorierung von Paraffinwachs. «Bul. Inst. politehn. Bucureşti», 1958, **20**, № 2, 109—111 (нем.; рез. русск., англ., франц.)

6М256. **Производство синтетических смазочных материалов в Испании.** Rodriguez G. Lubrifiants synthétiques en Espagne. «Techn. pétrole», 1960, **15**, № 175—176, 7563—7564, 7558 (франц.)

6М257. **Синтетические смазочные масла и смазки, их применение.** Scheel Wilhelm-Sibrand. Synthetische Schmierstoffe in der schmiertechnischen Praxis. «Erdöl und Kohle», 1959, **12**, № 12, 980—983 (нем.).—Краткий обзор способов получения, свойств и применения эфирных масел, полиэтиленовых масел и консистентных смазок на окисленном парафине.

Е. Покровская

6М258. **Применение синтетических смазочных масел в авиационных газовых турбинах.** Perry J. P. An appraisal of synthetic lubricants in aircraft gas turbines. «Canad. Aeronaut. J.», 1960, **6**, № 5, 156—163 (англ.).—Повышение требований к качеству смазочных масел для авиационных газовых турбин, начиная с 1933 г., и удовлетворение этих требований при применении диэфирных масел. Библ. 4 назв. А. Равикович

6М259. **Применение фторуглеродных жидкостей.** Riley Malcolm W. Fluorocarbon fluids — premium materials for tough jobs. «Mater. Design Engng», 1960, **51**, № 3, 14—16 (англ.).—Описаны свойства и применения полимеров хлортрифторэтилена и бромтрифторэтилена в качестве смазочных масел, различных жидкостей (гидравлич., амортизирующих, электроизоляционных и др.), восков и консистентных смазок. Высокая стоимость ограничивает применение фторуглеродных полимеров теми областями, где необходимы их специфич. свойства: высокая хим. и термич. стабильность (до 260—315°), подвижность при низких т-рах (до —68°), негорючесть, смазочная способность и высокий уд. вес. А. Равикович

6М260. **Двусернистый молибден.** Vineall G. J. C. Molybdenum disulphide and the mechanical engineer. «N. Z. Electr. J.», 1960, **33**, № 2, 35—38 (англ.).—Описание свойств $MoS_2$ и важнейших областей его применения в частности и особенно в смазочной технике.

М. Х.

6М261. **Масла для обработки деталей, применяемые в точной механике.** Dohnal J., Špička V. Řezné oleje pro jemnou mechaniku. «Ropa a uhlie», 1960, **2**, № 8, 246—248 (чешск.; рез. русск., англ.).—При обработке деталей в точной механике рекомендуется применять для режущего инструмента смазочно-охлаждающее масло, содержащее 7% хлорированного парафина (40—42% Cl) и 3% дибензилдисульфида. И. Берлин

6М262. **Нафтеновые кислоты и нафтенаты.** Maas W. F., Buchspieß-Paulentz E., Stinsky F. Naphthensäuren und Naphthenate, «Seifen-Öle-Fette-Wachse», 1960, 86, № 8, 249—253; № 9, 282—284 (нем.).—Получение очищ. нафтеновых к-т. Анализ.

А. Равикович

6М263. **Рационализация и автоматизация в лаборатории нефтеперерабатывающего завода. II. Стандартные автоматические лабораторные приборы. III. Полностью автоматизированная производственная лаборатория.** Voß Gerhard, Eger Norbert. Rationalisierung und Automatisierung im Betriebslaboratorium einer Mineralöl-Raffinerie. II. Normgerechte automatische Laboratoriumsgeräte. III. Das vollautomatische Betriebslaboratorium. «Erdöl und Kohle», 1960, **13**, № 3, 178—183; № 4, 268—269 (нем.).—Описаны стандартные автоматич. лабор. приборы для определения плотности, фракционного состава, т-ры вспышки по Мартенс-Пенскому, вязкости по Гоппелю, т-р помутнения и застывания и фильтруемости по Хагеманну и Хамеришу. Приведены план и описание полностью автоматизированной производственной лаборатории, осуществляющей контроль качества продуктов, выпускаемых нефтеперерабатывающим з-дом. Часть I см. РЖХим, 1960, № 24, 98238. Б. Энглин

6М264. **Приборы лаборатории «La Régie Autonome des Pétroles» для определения термодинамических параметров нефти и газа.** Alba P., Perronnet J. C., Savelli J. Réalisation d'un laboratoire P. V. T. à la régie autonomie des pétroles, «Rev. Inst. franç. pétrole», 1960, **15**, № 3, 496—513 (франц.; рез. англ., исп.)

6М265. **Вторичная добыча нефти путем закачивания в пласт газа.** Casanova J. Récupération secondaire par injection de gaz. «Rev. Inst. franç. pétrole», 1960, **15**, № 9, 1261—1293 (франц.; рез. англ., исп.).—Литературный обзор. Библ. 29 назв.

6М266. **Применение эмиссионного спектрального анализа в нефтяной промышленности.** Хара А. «Бунко кэнкю, Bunko kenkyu, J. Spectroscop. Soc. Japan», 1960, 8, № 4, 169—183 (японск.)

6М267. **Масс-спектрографический анализ нефтяных углеводородов.** Dan Toyosaburo, Oshima Shozo. Analysis of petroleum hydrocarbons by mass spectra. «Bull. Japan Petrol. Inst.», 1960, **2**, 25—32 (англ.).—Разработан качеств. метод определения парафиновых, нафтеновых и ароматич. углеводородов. Анализируемая смесь углеводородов вначале разделяется на компоненты путем газовой хроматографии, которые затем подвергаются масс-спектрометрии. Приведена эксперим. методика и графич. материалы. Библ. 8 назв.

А. Некрасов

6М268. **Радиоактивные элементы в нефтяной промышленности.** Thiéry J. Les radio-éléments dans l'industrie du pétrole. «Rev. Inst. franç. pétrole», 1960, **15**, № 7-8, 1181—1196 (франц.; рез. англ., исп.).—Описание применения современных радиоактивных методов исследования в нефтяной пром-сти: при поисках и бурении на нефть, добыче и транспорте нефти, нефтепереработке и в химии нефти. Библ. 74 назв.

А. Некрасов

6М269. **Возбуждение спектра серы в нефти и мазуте.** Малкова О. П., Рудневский Н. К., Ялымов Г. И. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 1, 56—57.—Указано, что достаточно интенсивный спектр серы, содержащейся в нефти и мазуте, можно получить, если для возбуждения спектра серы применить низковольтную искру (генератор ДГ-2) с приключенной к ней приставкой Абрамсона. Индуктивность при этом была сведена к минимуму. Оптимальная добавочная емкость в основном контуре равнялась 60 *мкф*, величина межэлектродного промежут-

1,5 *мм*, промежуток в разряднике **1 *мм*, сила тока** *а*. Для фотографирования спектров применяли спектрограф ИСП-22 и спектрографич. пластинки типа II, чувствительностью 16 ед. Ширина щели спектрографа составляла 0,01 *мм*. В пробах нефти и мазута возбуждались концентрационно-чувствительные линии серы S 2863,6 A и S 2855,9 A. Концентрационная чувствительность линий серы проверялась фотографированием спектров эталонов. Сравнение показало, что спектральный метод анализа дает систематически заниженные результаты. И. Руденская

**6М270. Полный анализ газообразных углеводородов при помощи газо-адсорбционной распределительной хроматографии.** Hara Nobuyoshi, Shimada Hiroshi, Ishikawa Akira, Dohi Kunio. Complete analysis of gaseous hydrocarbons by gas adsorption-partition chromatography. «Bull. Japan Petrol. Inst.», 1960, 2, 33—40 (англ.).—Описание техники хроматографич. разделения на 4-метровой диметилформамидной колонне с твердым носителем — активированной $\gamma$-$Al_2O_3$. Достигнуто хорошее разделение бутена-1 и изобутена, пропилена и изобутана. Время анализа значительно короче, чем на широко используемой в практике колонне с диметилсульфоланом. А. Некрасов

---

**6М271. Химическая технология нефти. Изд. 3-е.** Gruse William Arthur, Stevens Donald Raymond. Chemical technology of petroleum. 3rd. ed. New York — London, McGraw-Hill Book Co., 1960, XVII, 675 pp., ill., £ 5 16 sh. 6 d. (англ.)

---

**6М272. Несложная аппаратура для облучения органических веществ электронами и исследование влияния электронов со средними скоростями на жидкие углеводороды.** Brühwiler Hans. Eine einfache Apparatur zur Bestrahlung organischer Stoffe mit Elektronen und Untersuchungen über die Einwirkung mittelschneller Elektronen auf flüssige Kohlenwasserstoffe. Diss., Dokt. techn. Wiss., Techn. Hochschule Zürich. Zürich, Leemann AG, 1960, 88 S., ill. (нем.)

---

**6М273. Парофазный крекинг димера циклопентадиена.** Hillard George Oliver, Jr, Kenyon Leon Clliford, Jr. Vapor phase cracking of cyclopentadiene dimer. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2913504, 17.11.59.—Концентрат, содержащий >70% димеров циклопентадиена и метилциклопентадиена, испаряют при 65—150° и пары пропускают через несколько параллельных змеевиков трубчатой печи, равномерно подогреваемых горелками, при т-ре в пределах 260—288°, давл. 0,4—8,5 *ати* и перепаде давл. < 7 *ат*; из продукта р-ции фракционировкой выделяют раздельно циклопентадиен и метилциклопентадиен. Т-ру в змеевиках держат на высшем указанном пределе при наинизшем содержании димеров в концентрате, снижая эту т-ру при увеличении содержания димеров в концентрате. Указанный режим крекинга и равномерный подогрев змеевиков позволяют иметь длительные пробеги (напр., > 500 час.) без значительного коксования змеевиков. С. Розенфельд

**6М274. Трубчатая печь для крекинга.** Pollock Lyle W. Hydrocarbon cracking furnace and its operation. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2917564, 15.12.59.—Печь для высокотемпературного крекинга углеводородного сырья, напр., для крекинга $C_3H_8$ в присутствии водяного пара с получением $C_2H_4$ и $C_3H_6$, имеет змеевик радиантных труб, состоящий из нескольких секций, через которые поток углеводородов проходит последовательно, каждая секция состоит из нескольких труб, через которые поток проходит параллельно; в каждой последующей по ходу потока секции диаметр труб уменьшается, при этом число труб в секции увеличивается настолько, чтобы сохранилась примерно постоянная скорость потока во всех секциях. Так как нагрев труб лимитируется т-рой их внешней поверхности и в трубах меньшего диаметра имеет место меньшая разность т-р между наружной поверхностью трубы и нагреваемым продуктом, то при максим. наружной т-ре труб (~1870° для труб из нержавеющей стали) в трубах меньшего диаметра можно нагреть поток до более высокой т-ры. Пример. Через змеевик печи пропускали смесь 58 мол.% $C_3H_8$ и 42 мол.% $H_2O$ при давл. 3,5 *ати* и поддержании т-ры ~1870° на внешней поверхности труб. В 1-м случае змеевик состоял из 4 последовательных труб диам. 152 *мм*; во 2-м случае 1-я труба осталась прежней, вместо 2-й трубы диам. 152 *мм* были установлены 2 параллельных трубы диам. 102 *мм*, вместо 3-й трубы диам. 152 *мм* — 4 параллельных трубы диам. 76 *мм* и вместо 4-й трубы диам. 152 *мм* — 8 параллельных труб диам. 51 *мм*. В 1-м и 2-м случаях соответственно: т-ра потока на выходе змеевика 775 и 825°, конверсия $C_3H_8$ 40,2 и 57,5%. А. Равикович

**6М275. Получение бензина термическим и каталитическим крекингом.** Kunreuther Frederick, Meerbott William K. Process for the production of gasoline through thermal and catalytic cracking. [Shell Development Co.]. Пат. США 2895899, 21.07.59.—Нефтяной дистиллят с т-рой кипения выше бензина превращается в высококачественный бензин путем термич. крекинга с последующей обработкой образующегося непредельного бензина над свежерегенерированным обычным катализатором каталитич. крекинга в «кипящем» слое, при отношении катализатор : сырье = 2—8 : 1, времени контакта 0,2—0,6 сек., т-ре 510—600°. В. Щекин

**6М276. Каталитический крекинг углеводородов.** Crosby Ralph H. Catalytic cracking of hydrocarbons with recycling of the stripping vapors. [Shell Development Co.]. Пат. США 2895907, 21.07.59.—Для уменьшения роли термич. р-ций при каталитич. крекинге с псевдоожиженным катализатором (КТ), протекающих в свободном от КТ пространстве (СП) над зоной крекинга, обеспечивающей оседание суспендированного КТ из восходящего потока углеводородных паров, поступающих далее в циклонные сепараторы (ЦС), предлагается вводить пар после отпарки отработанного КТ, содержащий суспендированный КТ, из зоны отпарки в СП реактора в точку, расположенную выше входа в ЦС, где пар, частично освобождаясь от суспендированного в нем КТ, совместно с парами крекированных продуктов проходит через ЦС и выходит из реактора. Цель усовершенствования — заполнение паром верхней части СП в реакторе над входом в ЦС для уменьшения влияния р-ций термич. распада и для улучшения условий сепарации. Приводится и поясняется схема реактора, в котором зоны отпарки КТ расположены в виде отдельных сегментов по бокам цилиндрич. реактора, а ЦС находятся внутри верхней части реактора. В. Щекин

**6М277. Метод и аппаратура для гидроизомеризации.** Starnes William C., Zabor Robert C. Hydroisomerization process and apparatus. [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2906798, 29.09.59.—При гидроизомеризации, углеводородную фракцию $C_7$, содержащую $\geqslant$ 90% алифатич. углеводородов, контактируют в реакторе со стационарным слоем Pt-$Al_2O_3$-катализатора при 315—540°, > 1 *ат* и скорости $\geqslant$ 5 объемов фракции на 1 объем катализатора в 1 час; фракцию подают в реактор в смеси с $H_2$ при кол-ве $H_2$ < 0,7 молей на 1 моль фракции, но выше той конц-ии, при которой происходит быстрая деактивация катализатора. Усовершенствование заключается в дополнительной подаче $H_2$ в промежуточную часть слоя катализатора (между входом и выходом потока) в кол-ве, восполняющем понижение конц-ии $H_2$ во время р-ции, при этом конц-ия $H_2$ в любой части слоя катализатора

не должна превышать 0,7 молей $H_2$ на 1 моль углеводородов. Дополнительная подача $H_2$ предотвращает деактивацию катализатора вследствие падения конц-ии $H_2$ в слое катализатора при р-ции. Регулирование кол-ва $H_2$, вводимого в промежуточную часть слоя катализатора, осуществляется регулирующим газоанализатором по конц-ии $H_2$ в слое катализатора до места ввода $H_2$. М. Павловский

6M278. **Усовершенствование каталитического реформинга углеводородов.** Moy John Arthur Edgar, Leather John. Improvements relating to the catalytic reforming of hydrocarbons. [The British Petroleum Co. Ltd]. Англ. пат. 830790, 23.03.60.—Дегидрирование или дегидроциклизацию сырья, содержащего неароматич. углеводороды (фракцию $C_5 — C_7$, прямогонный дистиллят, продукт каталитич. реформинга на Pt-катализаторе), производят путем контактирования сырья с катализатором, содержащим 5—25% $Cr_2O_3$ на носителе (предпочтительно $Al_2O_3$) и 0,1—5% соединения германия (считая на окись); катализатор может также содержать небольшое кол-во соединения щел. металла, предпочтительно K. Процесс проводят при давл. $\leqslant$3,5 *ат*, 450—580°, объемной скорости 0,1—1 час$^{-1}$ без добавления $H_2$. Пример. Приготовление катализатора: 2 *г* $GeO_2$ суспендируют в р-ре 1326 *г* $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 1500 *мл* воды, добавляют 675 *мл* водн. $NH_3$ (уд. в. 0,880), осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат при 50° и обжигают при 550°; затем катализатор пропитывают р-ром 50 *г* $CrO_3$ в 90 *мл* воды, высушивают и обжигают при 550° в течение 2 час. При реформинге лигроина с октановым числом 76,1 (по исследовательскому методу) на катализаторе, состоящим из 10% $Cr_2O_3$, 1% $GeO_2$ и 89% $Al_2O_3$, при 475° и 530° получены соответственно продукты с октановыми числами 95,2 и 104,2 при выходе 78 и 53 вес. %. Г. Марголина

6M279. **Крекинг на цеолитовом катализаторе.** Cilbert George R. Cracking process with a zeolite catalyst. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2916437, 8.12.59.—Для получения бензина и газойля, выкипающего в пределах 220—345° и имеющего низкое содержание серы, углеводородное сырье (газойль) крекируют при т-ре >455° на катализаторе, полученном прокаливанием синтетич. цеолитового геля (Na-алюмосиликат, состоящий из 12—13% $Na_2O$, 22% $Al_2O_3$ и 65% $SiO_2$) при ~455° в течение 3 час. При крекинге западно-техасского газойля 345—510°, содержащего 1,66% S, на указанном катализаторе и обычном $SiO_2$-$Al_2O_3$, содержащем 13% $Al_2O_3$, при 510° получено соответственно бензина (вес. %) 27,5 и 35,3, газойля 21,7 (0,20% S) и 18,2 (0,26% S). Г. Марголина

6M280. **Извлечение катализатора, увлеченного в процессе конверсии углеводородов парами продуктов реакции и газами регенерации.** Nathan Marvin F. Recovery of catalyst fines entrained in the reaction effluent and regeneration effluent gases from a hydrocarbon conversion process. [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2918424, 22.12.59.—С целью снижения потерь ценных катализаторов (КТ), напр. платинового, при гидроформинге или другом процессе конверсии, пары продуктов р-ции из реактора направляют в 1-й скруббер с ректификационной секцией в верхней части, где образуется высококипящая фракция конденсата (полимеры), увлекающая с собой вниз скруббера унос КТ, и пары легкой фракции (бензина), свободные от КТ; легкую фракцию после конденсации частично выводят как целевой продукт и частично направляют во 2-й скруббер для промывки от КТ газов, образующихся в регенераторе, конденсат 2-го скруббера совместно с отмытым КТ направляют на орошение 1-го скруббера, конденсат 1-го скруббера, в котором концентрируется унос КТ из паров продуктов реакции и газов регенерации, возвращают в реактор. С. Розенфельд

6M281. **Каталитический крекинг углеводородо[в].** Fear James Van Dyck, Shuman Frank [...] Hydrocarbon conversion process. [Sun Oil Co.]. Па[т.] США 2918423, 22.12.59.—Продукт каталитич. крекин[га] газойля фракционируют (под атмосферным давлени[ем] и в вакууме) с получением головной фракции, име[ю]щей 95%-ную выкипаемость при $\leqslant$380°, промежуто[ч]ной фракции, выкипающей в пределах 345—405°, [и] остаточной фракции, 95% которой кипит при >380[°]. Головную фракцию рециркулируют на каталити[ч.] крекинг совместно с сырьем, остаточную фракцию мож[]но использовать для получения смазочных масел п[у]тем селективной очистки, промежуточную фракци[ю] подвергают селективной экстракции (напр., фурфур[о]лом), получая рафинат, направляемый на каталити[ч.] крекинг совместно с сырьем, и ароматич. экстра[кт]. Для повторного каталитич. крекинга головная фра[к]ция пригодна непосредственно, а промежуточная фра[к]ция должна быть селективно очищена от коксообр[а]зующих компонентов. Дана технологич. схема. А. [...]

6M282. **Комбинированный процесс каталитическо[го] крекинга и дегидрогенизации.** Donaldson Georg[e] R. Combination catalytic reforming — catalytic dehydro[]genation process. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2915455, 1.12.59.—Смесь сырья — бензиновой фракци[и] и рециркулирующей тяжелой парафинистой фракци[и] (см. ниже) подвергают реформингу в присутствии $H_2$ на Pt-$Al_2O_3$-катализаторе, содержащем галоид (F) (при 315—540°), жидкий продукт реформинга разде[]ляют путем экстракции селективным р-рителем (напр., диэтиленгликоль + 4% воды) на ароматич. экстракт [и] парафинистый рафинат, последний разделяют пере[]гонкой на легкую парафинистую фракцию с конц[ом] кипения ~120° (107—163°) и тяжелую парафинисту[ю] фракцию, выкипающую в пределах 120—205°, рецир[]кулирующую на реформинг. Легкую парафинисту[ю] фракцию подвергают каталитич. дегидрогенизаци[и] (напр., на $Cr_2O_3$-$Al_2O_3$-катализаторе) при 95—540°, 3—140 *ат* и объемно-весовой скорости 0,5—20. Жидки[й] продукт дегидрогенизации смешивают с ароматич. экстрактом продукта реформинга, получая высокоо[к]тановый бензин. Дегидрогенизация парафиновых угле[]водородов, выделенных экстракцией в описанном про[]цессе, проходит лучше, чем дегидрогенизация все[го] жидкого продукта реформинга, так как содержащиес[я] в этом продукте ароматич. углеводороды при дегидро[]генизации частично разрушаются и загрязняют ката[]лизатор. А. Равикович

6M283. **Изомеризация углеводородов и катализато[]ры для этого процесса.** Folkins Hillis O., Geert[s] Marcellus J. Isomerization catalysts and proces[s]. [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2926207, 23.02.60.—Катализатор для изомеризации насыщ. углеводородов [с] 4—8 атомами C в молекуле состоит из огнеупорны[х] окислов, содержащих 50—87 вес. % $SiO_2$ и 50—13 вес. % окислов Al, Zr, характеризующихся кислот[]ными свойствами и крекирующей активностью, 0,5—8 вес. % соединения Ni, содержащего 1—15 вес. % фосфата металла (Al, Be, Ca, Mg, Zr и Sr). Сырье — нефтяные дистилляты, состоящие в основном из нор[]мальных парафиновых углеводородов с 5—8 атома[]ми C, подвергают изомеризации для получения высо[]кооктановых бензинов при т-ре 315—400°, давл. 12—70 *ати*, объемно-весовой скорости 0,1—10,0 и мол. от[]ношении $H_2$ : углеводород 0,1—4,5, в присутствии опи[]санного катализатора. Пример. 86,3 *г* $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ растворяют в 425 *мл* дистил. воды, прибавляют пр[и] перемешивании 250 *г* микросферич. алюмосиликатно[]го катализатора крекинга (25% $Al_2O_3$), перемешиваю[т] 30 мин., прибавляют водн. р-р 30,3 *г* $(NH_4)_2HPO_4$ [в] 250 *мл* дистил. воды, полученную смесь перемешиваю[т] 30 мин., оставляют на 1 час., фильтруют, высушиваю[т] ~16 час. при 110°, обжигают, постепенно повыша[я] т-ру до 620°, и выдерживают 6 час. при этой т-ре

190 *г* полученного катализатора суспендируют в р-ре 49,5 *г* $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 250 *мл* дистил. воды, прибавляют при перемешивании р-р 27 *г* $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ в 250 *мл* воды, перемешивают 15 мин., жидкость отфильтровывают, осадок сушат 16 час. при 110°, таблетируют и активируют медленным нагреванием в токе $H_2$ в течение 5 час. при 520°. И. Берлин

6М284. **Каталитический крекинг.** Hepp Harold J., Drehman Lewis E. Catalytic cracking process. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2926131, 23.02.60.—Улучшенный процесс каталитич. крекинга заключается в том, что газойль, кипящий в пределах 200—590°, смешивают с 0,001—1 (0,4) вес.% HCl (газ), контактируют при 450—560° (470—520°) с алюмоциркониййсиликатным катализатором, полученный продукт фракционируют и получают бензиновую фракцию с повышенным содержанием ароматич. углеводородов. Пример. Цетан пропускают над алюмосиликатным катализатором (84% $SiO_2$, 10% $ZrO_2$, 4% $Al_2O_3$ и 2% воды) при 1 *ат*, т-ре 490—500° и объемно-весовой скорости ~2. Катализатор периодически регенерируют. В последнем периоде к сырью прибавляют 0,38% HCl, благодаря чему выход бензина увеличивается на 1,2%, а содержание в нем ароматич. углеводородов увеличивается вдвое по сравнению с содержанием ароматики в первом периоде. Приведена схема технологич. процесса. И. Берлин

6М285. **Процесс изомеризации фракции $C_6$-углеводородов.** Carter Norman D., Hess Howard V. Isomerizing a $C_6$ hydrocarbon fraction. [Texaco Inc.]. Пат. США 2918511, 22.12.59.—Поток фракции $C_6$-углеводородов подвергают изомеризации на Pt-катализаторе, изомат фракционируют с получением погона, содержащего в основном 2,2- и 2,3-диметилбутаны, выводимого как компонент целевого высокооктанового продукта, и остатка. Последний контактируют с алюмосиликатным адсорбентом типа мол. сита, адсорбирующим *н*-гексан. Неадсорбированный остаток фракционируют с получением погона, содержащего в основном 2- и 3-метилпентан, используемого для десорбции *н*-гексана, и остатка, содержащего в основном метилциклопентан, бензол и циклогексан, выводимого как компонент целевого высокооктанового продукта. Десорбированный *н*-гексан вместе с 2- и 3-метилпентаном направляют на изомеризацию совместно с потоком исходной фракции $C_6$-углеводородов. Приведены также варианты процесса. С. Розенфельд

6М286. **Катализатор гидроформинга, содержащий окись цинка.** Hunter Edward A., Segura Manell A. Hydroforming catalyst containing zinc oxide. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2906713, 29.09.59.—Катализатор гидроформинга, обладающий повышенными активностью и селективностью, состоит из 5—20 вес.% $MoO_3$ и 1—15 вес.% ZnO на носителе, осажденном смешением в водн. среде алюмината Na, сульфата Al и силиката Na при pH смеси 9—10. По варианту в высушенный носитель вводят сначала 10—15 вес.% $Cr_2O_3$ и затем остальные компоненты. Пример. 1090 *л* 32%-ного р-ра алюмината Na (содержащего 8%-ный избыток NaOH) и 22,7 *л* р-ра силиката Na ($Na_2O \cdot 3,25\ SiO_2$) с уд. в. 1,4 разбавляют 8700 *л*, добавляют р-р 561 *л* 25%-ного р-ра сульфата Al и 665 *л* $H_2SO_4$, уд. в. 1,26, в 1890 *л* водопроводной воды, добавление продолжают до pH смеси 9,5, поддерживая т-ру ~27°, полученную взвесь нагревают приблизительно до 49° и отфильтровывают. Лепешку повторно несколько раз смешивают с водой и отфильтровывают, полученную смесь $Al_2O_3 + SiO_2$ сушат распылением и выдерживают 16 час. при 343°. 900 *г* сухого носителя пропитывают р-ром 148 *г* $Zn(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ и 122,5 *г* $(NH_4)_2MoO_4$ в ~700 *мл* воды, высушивают при ~120°, таблетируют и нагревают 6 час. при 760°, получают катализатор, содержащий 10% $MoO_3$ и 5% ZnO. М. Павловский

6М287. **Дегидрирование углеводородов.** Goerrig Dieter. Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1064496, 25.02.60.—Предложен метод дегидрогенизации парафиновых углеводородов при нагревании в проточной системе до ~500° в присутствии металла, образующего гидрид, напр. одного из щел.-зем. металлов: $2CH_4 + Ca \rightarrow C_2H_6 + CaH_2$; $C_2H_6 + Ca \rightarrow C_2H_4 + CaH_2$. В примере 96%-ный этан (остаток $CH_4$ и $H_2$) подвергался дегидрогенизации в присутствии металлич. Ca, при повышенных т-рах и меняющихся скоростях газового потока. При 500—600° 1—3 *л* этана превращается в этилен без возникновения побочных р-ций. При меньших скоростях потока (50 *л/час*) и т-рах >600° наблюдалось также образование ацетилена и сажи. Почти полная конверсия в этилен достигнута при 750° и скорости потока 200 *нл/час*. А. Некрасов

6М288. **Алкилирование.** Roebuck Alan K., Evering Bernard L. Alkylation. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2897248, 28.07.59.—Способ алкилирования изобутана (I) одним или несколькими олефинами (II): пропиленом, бутиленом-2, изобутиленом. I и II вводятся в реакционную зону (РЗ) при мол. отношении I : II ⩾ 3 : 1. В РЗ происходит тщательное смешение в жидкой фазе (в условиях алкилирования) I и II с $AlCl_3$-эфирным катализатором (III), в присутствии полиалкилбензола (IV). III получают путем растворения $AlCl_3$ в диметиловом или в диэтиловом эфире, либо в их смеси, с образованием эквимолекулярного жидкого комплекса $AlCl_3$-эфир, насыщенного $AlCl_3$ (III содержит 1—2 молей $AlCl_3$ на 1 моль эфира). Объемное отношение углеводородов к III составляет 10 : 1 до 100 : 1. IV берется в кол-ве от 0,001—1,5 (0,1—1,0) % от веса I + II в РЗ. В РЗ поддерживается т-ра 10—48°. Продукты р-ции выводятся из РЗ, из них выделяется алкилат с пределами кипения бензина, октановое число которого выше по сравнению с алкилатом, полученным в отсутствие IV. В качестве IV может быть также применен ксилол. С. Розеноер

6М289. **Двухступенчатый процесс гидрогенизации для получения смазочных масел, устойчивых против окисления.** Fear James Van Dyck. Two-stage hydrogenation process for producing oxidation resistant lubricants. [Sun Oil Co.]. Пат. США 2915452, 1.12.59.—Патентуется двухступенчатый процесс гидрогенизации минер. масел, повышающий их приемистость к антиокислительным присадкам. В 1-й ступени гидрогенизация проводится при 230—400° и 10,5—210 *ати*, скорости 0,5—10 объемов масла на 1 объем катализатора в 1 час, при этом предпочтительно применяют перколяцию масла в жидкой фазе через слой катализатора. В 1-й ступени происходит превращение в нафтеновые кольца некоторых ароматич. колец, которые при одноступенчатом, более жестком процессе могут превращаться в кокс. 2-я ступень проводится в более жестких условиях: 345—455°, 7—175 *ати*, объемная скорость 0,25—5 $час^{-1}$. Можно проводить еще 3-ю ступень в более мягких условиях при 315—340°. Катализаторы можно применять обычные, предпочтительно содержащие $CoMoO_4$. Пример. Гидрогенизировали депарафинизированный дистиллят парафино-нафтеновой нефти, очищенный фурфуролом, имевший $d_{16}^{16}$ 0,86, т. кип. 315—438°, вязкость 4 *сст* при 99°, S 0,1%, ароматич. углеводородов 12%. 1-я ступень: 315°, 105 *ати*, объемная скорость 1 $час^{-1}$, катализатор 12,5% $CoMoO_4$ на боксите. 2-я ступень: 358°, 35 *ати*, объемная скорость 1 $час^{-1}$, катализатор 12,5% $CoMoO_4$ на глиноземе. Испытания по Сляю при 95° в присутствии меди образцов масла с 0,4% 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола показали, что стабильность масла повышалась после каждой ступени гидрогенизации. П. Каждав

6М290. **Гидрирование и перегонка смазочных масел.** Beuther Harold, Henke Alfred M., Peterson Rodney E. Hydrogenation and distilation

of lubricating oils. [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2917447, 15.12.59.—Для получения смазочного масла улучшенного качества из сырья, содержащего асфальтовые в-ва и парафин, сырье перегоняют под вакуумом с получением непрессующегося дистиллята и остатка, последний деасфальтируют (напр., пропаном), дистиллят и деасфальтированный остаток совместно гидрируют на катализаторе, состоящем из сульфида металла группы VI A (периодической системы) или смеси сульфида металла группы VI A и сульфида металла группы Fe (напр., смесь сульфидов Ni и W), при 365—400°, 140—280 *ат* и объемной скорости 0,25—2, выбранные в указанных пределах условия гидрирования должны обеспечивать превращение большей части ароматич. в нафтеновые углеводороды; гидрированный продукт депарафинизируют и затем перегоняют под вакуумом, получая требуемые по вязкости фракции, и каждую из которых вторично гидрируют на катализаторе, состоящем из $Co_2O_3$ и $MoO_3$ (или из сульфида металла VI A группы, или из смесей сульфида металла группы VI A и сульфида металла группы Fe, или из окиси металла группы VI A, или из окиси металла группы Fe, или из смеси окиси металла группы VI A и окиси металла группы Fe), при 260—315°, 35—70 *ат*, объемной скорости 0,5—4. Второе гидрирование должно обеспечить практически полную гидрогенизацию олефинов, диолефинов и окрашивающих в-в, без образования при этом низкокипящих продуктов крекинга. С. Розенфельд

**6М291. Коксование углеводородных фракций в псевдоожиженном слое.** Ploeg Alfred R. Vander, Crawley Carroll L., Ballard Wiley P. Fluid contact coking of hydrocarbon oils. [Texaco, Inc.]. Пат. США 2920032, 5.01.60.—В процессе непрерывного крекинга и коксования тяжелых нефтяных фракций сырье подвергают контакту с частицами кокса в плотном псевдоожиженном слое в зоне р-ции (ЗР), поддерживаемой при 480—540°. Сырье вводят в ЗР на промежуточном уровне, причем оно распределяется над частицами кокса. В ЗР вводят пар для псевдоожижения. Кокс удаляют из ЗР и сжигают, после чего нагретый кокс рециркулируют в ЗР. Контролем т-ры в первой точке, смежной с точкой ввода масла в ЗР, и во второй точке, удаленной от первой, создаются условия, предупреждающие агломерацию до тех пор, пока т-ра в обеих точках поддерживается примерно одинаковой и не отличается более, чем на 5°. Г. Марголина

**6М292. Прокаливание порошкообразного кокса.** Reintjes Harold. Process for heat treating particulate solid materials. [Godfrey L. Cabot, Inc.]. Пат. США 2914448, 24.11.59.—Для прокаливания порошкообразного или гранулированного кокса (или другого твердого в-ва) применяют парные вертикальные регенеративные печи, содержащие огнеупорную кладку с вертикальными каналами. Кладку 1-й печи нагревают (до ~1430°) пропусканием через каналы горячих дымовых газов, затем через каналы пропускают кокс (вниз или вверх) вместе с инертным газом (может двигаться в противоположном или одном направлении с коксом), при этом кокс прокаливается; когда т-ра кокса на выходе из печи снизится до нижнего предела (до ~1370°), поток кокса переключают на 2-ю предварительно нагретую печь, а 1-ю переключают на нагрев. Горячий кокс после печи охлаждают в 1-й колонне путем контактирования с холодным инертным газом, который при этом нагревается и затем поступает в печь вместе с коксом. Поток холодного кокса, идущий в печь, нагревают во 2-й колонне путем контактирования с нагретым инертным газом после печи. Дана схема установки. А. Равикович

**6М293. Приспособление к приборам в процессе коксования тяжелого нефтяного сырья в псевдоожиженном слое и аналогичных процессах.** Segura Marnell A. Instrumentation for fluid coking of heavy hydrocarbon oils and the like. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2856346, 14.10.58.—Во избежание забивки импульсных трубок (ИТ) приборов, автоматически регулирующих режим реактора при коксовании тяжелых нефтяных остатков в псевдоожиженном слое, к ИТ подводится воздух, продувающий ИТ со скоростью 0,3—6 *м/сек*. С. Розеноер

**6М294. Коксование остаточных фракций в псевдоожиженном слое.** Moser John F., Jr, Johnson Frank B. Fluid coking residual oil. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2927073, 1.03.60.—Для предупреждения ухудшения текучести сырья в процессе коксования нефтяных остатков в псевдоожиженном слое твердых частиц при т-ре 480—650° предлагается определять максимально возможную скорость подачи сырья — в зависимости от коксуемости по Конрадсону — константой, находящейся, в свою очередь, в прямой зависимости от вязкости. С этой целью непрерывно определяется вязкость сырья, поступающего в зону коксования, причем в зависимости от значения вязкости изменяются условия коксования. Максим. скорость подачи сырья для одной из исследованных нефтей составила 0,74 вес. ч. на 1 вес. ч. твердых частиц в 1 час. Приведена номограмма зависимости вязкости от коксуемости по Конрадсону для остатков различных исследованных нефтей. И. Берлин

**6М295. Производство городского газа из нефтяного сырья.** Haney Roy E. D. Fluidized solids town gas manufacturing process. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2912315, 10.11.59.—Конверсия тяжелых нефтяных остатков в горючий газ, содержащий CO и $H_2$, с калорийностью ~4000—4900 *ккал/м³*, осуществляется в реакторе (производительностью >280 000 *м³/сутки*), в нижней расширенной части которого поддерживается, путем непрерывной подачи нагретого до 930—1040° инертного теплоносителя (Т) и перегретого до >120° водяного пара, «кипящий» слой, в котором скорость газа 0,15—1,5 *м/сек*, т-ра 815—980° и плотность равна 20—40% истинной плотности применяемого Т; вниз этой зоны подается тяжелая смола, которая там крекируется до кокса; на уровне верхней границы «кипящего» слоя вводится исходное сырье со скоростью 1,6—6,5 *кг/мин/м³* Т, которое с добавкой катализатора смешивается с поднимающимися из «кипящего» слоя в верхнюю суженную часть реактора газами, водяным паром и твердым Т, подвергается глубокому крекингу и частичному реформингу; образовавшаяся суспензия этих компонентов с плотностью, равной 5—15% плотности «кипящего» слоя, поднимается по указанной суженной части со скоростью 7,6—18 *м/сек*, пребывает в этой зоне ⩽0,7 сек., и затем направляется в сепаратор, откуда часть Т возвращается вниз реактора (в зону «кипящего» слоя), а часть направляется в зону подогрева. Газообразные продукты, после резкого охлаждения водой до <120° и отделения смеси конденсата и тонкоизмельченных частиц Т, поступают в скруббер для улавливания летучих в-в; смесь конденсата с Т (содержащая вышеупомянутую тяжелую смолу) частично направляется в зону «кипящего слоя» для коксования, частично в зону подогрева для сжигания. Предусмотрено использование в качестве Т не только инертных материалов, но и катализаторов, напр. CaO, $Ca(OH)_2$, $K_2CO_3$, $Na_2CO_3$, KOH, NaOH, а также Ni-, Co-, Mo-катализаторов. Дана схема установки. С. Розенфельд

**6М296. Способ газификации твердого или жидкого топлива.** Procédé de gazéification des combustibles solides ou liquides. [Office Central de Chauffe Rationnelle]. Франц. пат. 1217836, 5.05.60.—С целью снижения потерь при газификации топлива, обусловленных выносом из газогенератора (Г) вместе с газом негазифицированных углеродистых частиц (сажи), предложено подаваемый в Г воздух предварительно подогре-

вать и обогащать путем сжигания выделенной из этого генераторного газа сажи. Воздух может быть подогрет путем теплообмена с газом, выходящим из Г, или в спец. нагревателе. При газификации жидкого топлива воздух с добавлением $CO_2$, полученной при сжигании сажи, вводится в Г с т-рой 900—1000°. Выходящий из Г газ для улавливания из него сажи охлаждается двумя приемами: непосредственным распылением воды и последующим охлаждением путем теплообмена. Приложена схема установки.

Н. Гаврилов

**6М297. Аппаратура для непрерывного производства газа из нефтяных остатков.** Dispositif pour la production continue de gaz d'huile de rebut. [Hendrikus Johannes Jansen, Pieter van der Zee]. Франц. пат. 1211526, 16.03.60.—В вертикальном корпусе, футерованном внутри шамотом, укреплены вертикальные реторты испарения, соединенные внизу камерой газификации, а также две вертикальные реторты разложения, соединенные в нижнем конце горизонтальной камерой разложения; реторты обогреваются омывающими их дымовыми газами. Обе группы реторт разделены особой перегородкой, в которой устроен канал, снабженный регулировочным шибером, управляемым от термодатчика, укрепленного в этом канале; этот канал может представлять собой камеру, разделенную на 2 части горизонтальной перегородкой, причем в каждой части монтируется термодатчик. Горизонтальная камера газификации, снабженная устройством для сбора графита, и горизонтальная камера разложения, в которую может быть вставлен желоб для чистки, своими концами выведены наружу и закрыты заглушками. Регулировка потоков обогревательных дымовых газов может производиться с помощью термостата, представляющего собой металлич. стержень, подвижный конец которого через посредство рычагов и троса перемещает шибер. Для улучшения теплопередачи внутри вертикальных реторт монтируются пластины, направляющие поток по спирали. Процесс произ-ва газа протекает так: масло из резервуара подается в газификатор; образовавшийся масляный пар проходит через несколько обогреваемых снаружи противотоком дымовых газов трубчатых вертикальных реторт, проходит затем последовательно через интенсивно обогреваемую камеру разложения, содержащую катализатор, и через реторту разложения, обогреваемую параллельным током дымовых газов, после чего выходит из установки. В камеру газификации может вводиться некоторое кол-во воды. Приведены схемы аппаратуры.

Б. Мокршанский

**6М298. Циклический каталитический процесс получения высококалорийного газа конверсией низкосортного жидкого топлива.** Milbourne Charles Gordon. Method for catalytic conversion hydrocarbons. [The United Gas Improvement Co.]. Пат. США 2893853, 7.07.59.—Описан циклич. каталитич. процесс конверсии низкосортного жидкого топлива с водяным паром с целью получения высококалорийного газа для замены природного газа. Конверсию проводят в генераторе, состоящем из двух последовательно расположенных сообщающихся камер с огнеупорной футеровкой. В 1-й камере — регенераторе (РГ) находится огнеупорная насадка, а во 2-й — реакторе (РК) внизу имеется слой беспорядочно расположенных кусков огнеупора для отделения золы из продуктов сгорания топлива, и в верхней части слой катализатора (КТ), содержащего никель. Процесс проводят в два цикла — разогрева и собственно конверсии. В период разогрева первичное топливо (ПТ) и воздух сжигают в РГ; дымовые газы проходят через слой огнеупора в РГ, через золоотделяющую насадку в РК и через слой КТ. Затем подачу ПТ уменьшают ~ на 75% при продолжающейся подаче воздуха. Вслед за этим в РК, в точку, расположенную между золоотделяющей насадкой и слоем КТ, вводят и сжигают вторичное топливо (ВТ), не содержащее золы, а дымовые газы пропускают через слой КТ. Скорость подачи воздуха, ПТ и ВТ в течение цикла поддерживают такой, чтобы т-ра в слое КТ лежала в интервале 700—1000°, а т-ра в РГ и насадки в РК в интервале 540—930°. В цикле конверсии в РГ испаряют жидкое топливо и пропускают его в смеси с паром через огнеупор в РГ и насадку в РК. Смесь при этом нагревается до т-ры р-ции без заметного термич. разложения и затем поступает на КТ. Образующийся газ с теплотворностью 7200 *ккал/м³* поступает в хранилище. Процесс особенно рекомендуется для газификации тяжелого остаточного топлива, склонного при конверсии к смоло- и коксообразованию. Приведена схема генератора.

В. Щекин

**6М299. Извлечение и использование газообразных олефинов.** Ballard Wiley P., Gibson James R., Fort Ben F., Jr. Recovery and utilization of normally gasseous olefins. [Texaco Inc.]. Пат. США 2906795, 29.09.59.—Газ, полученный на установке каталитич. крекинга с псевдоожиженным слоем, содержащий небольшие кол-ва $C_2H_4$ и $C_3H_6$ в смеси с $N_2$, $CO$, $H_2$, $CH_4$, $C_2H_6$ и $C_3H_8$ контактируют с гранулированным алюмосиликатным адсорбентом, имеющим поры размером 4А, преимущественно адсорбирующим $C_2H_4$ и $C_3H_6$; адсорбированные $C_2H_4$ и $C_3H_6$ десорбируют путем контактирования адсорбента с *изо*-$C_4H_{10}$ при повышенной т-ре; полученную смесь, состоящую в основном из $C_2H_4$, $C_3H_6$ и *изо*-$C_4H_{10}$, контактируют с фосфорнокислым катализатором для получения жидкого полимера $C_3H_6$, отделяют полимер и оставшуюся смесь $C_2H_4$ и *изо*-$C_4H_{10}$ фракционировкой разделяют на $C_2H_4$ и *изо*-$C_4H_{10}$. Часть $C_2H_4$ полимеризуют в присутствии катализатора, содержащего металлалкил [напр., $Al(C_2H_5)_3$] и соединение металла IV—VIII-групп [напр., $TiCl_4$], получая полиэтилен. Часть *изо*-$C_4H_{10}$ алкилируют $C_2H_4$ в присутствии катализатора, получая жидкий алкилат (компонент бензина).

М. Павловский

**6М300. Получение газа, богатого водородом.** Grisenthwaite Arthur Turner. Improvements in or relating to the production of synthesis gas rich in hydrogen. [The Power Gas Corp. Ltd]. Англ. пат. 831263, 23.03.60.—Углеводородное сырье в смеси с водяным паром контактируют с Ni-содержащим катализатором при $<8$ *ат* ($\sim 900°$) для получения газовой смеси, содержащей $H_2$ и $CO$; поток газовой смеси охлаждают, компримируют и вновь нагревают путем теплообмена с потоком горячей газовой смеси после р-ции; нагретую газовую смесь в смеси с добавленным водяным паром подвергают конверсии на $F_2O_3$-содержащем катализаторе при 10—30 *ат* (380—440°), при этом $CO$ переходит в $CO_2$; из конвертированного газа удаляют $CO_2$ (напр., промывкой горячим р-ром $K_2CO_3$), получая газ, богатый $H_2$.

Г. Марголина

**6М301. Получение непредельных углеводородов термическим разложением насыщенных углеводородов в двигателе внутреннего сгорания.** Pietsch Herbert. Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch thermische Spaltung von gesättigten Kohlenwasserstoffen unter gleichzeitiger Gewinnung von mechanischer Energie in einem Verbrennungsmotor. [Deutsche Erdöl-A.-G.]. Пат. ФРГ 1061317, 24.12.59.—Для получения непредельных углеводородов в выхлопных газах двигателя внутреннего сгорания в цилиндр двигателя при работе его на бедной смеси (топливо-воздушная или топливо-кислородная смесь) во время или после сгорания топливного заряда вводят углеводород или смесь углеводородов. Т-ру разложения можно изменять введением кислорода или водяного пара. Пример. В одноцилиндровый двигатель (CFR), работающий на бедной смеси (15 : 1), при степени сжатия 6 : 1 и 900 об/мин., с опережением зажигания 24° от в.м.т. вводят в головку цилиндра при положении поршня в в.м.т. легкий бензин. В выхлопе

содержится 6—12 об. % этилена. Сажеобразование незначительно. В. Щекин

6М302. **Выделение олефинов из газовой смеси.** Dye Robert F. Recovery of olefins from hydrocarbon mixtures. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2921053, 12.01.60.—Способ выделения этилена и пропилена из газовой смеси, содержащей, кроме указанных углеводородов, также и пропан, и их последующего разделения путем сочетания процессов ректификации и абсорбции. Способ применен к разделению газовой смеси, получаемой после сополимеризации указанных олефинов. Приводится поточная схема и описание процесса. В. Щекин

6М303. **Способ очистки газов термического расщепления углеводородов.** Haberl Karl, Hilgert Richard. Verfahren zur Reinigung von Spaltgasen. [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 1065558, 10.03.60.—При очистке газов, получаемых при термич. расщеплении углеводородов, от сажи и других загрязняющих примесей с помощью матерчатых фильтров (после предварительной промывки газа водой), предложено очищаемый газ до поступления его в матерчатый фильтр пропускать через насадочный скруббер, орошаемый промывочным маслом. На примере показано, что введением масляной промывки срок службы матерчатого фильтра повысился с 880 до 2200 час. Приведены схемы. К. З.

6М304. **Метод окисления меркаптанов в дисульфиды.** Meguerian Garbis H. Process for oxidation of mercaptans to disulfides [Standard Oil Co.]. Пат. США 2927137, 1.03.60.—Неочищенный нефтепродукт, содержащий меркаптаны (М), контактируют с водн. р-ром едкой щелочи, содержащим (вес. %) 4—8 щелочи, 0,001—0,1 гидрохинона (I) и 0,003 Fe в виде растворимой в воде соли. Получают дистиллятную фазу с заметно пониженным содержанием М и насыщ. р-р, содержащий водн. щелочь и М (в виде меркаптидов). Этот насыщ. р-р контактируют при 16—55° со свободным кислородом в кол-ве, достаточном для значительного снижения содержания М, но недостаточном, чтобы окислить заметные кол-ва I. Отделяют образовавшиеся дисульфиды из отощенного р-ра, содержащего водн. щелочь, и неокислившиеся М и рециркулируют этот р-р в контактную зону с неочищенным дистиллятом. Было проведено несколько опытов для сравнения эффективности I, $FeCl_3$ и их комбинаций. Водн. метанол содержал 0,4 вес.% NaOH. В комбинации( вес.%) 0,0027 I и 0,0125 $FeCl_3$ и 0,0027 I и 0,065 $FeCl_3$ 75% содержащихся в продукте М превращается в сульфиды через 27 и 5 мин. соответственно. А. Некрасов

6М305. **Процесс обессеривания нефтяных дистиллятов воздухом.** Niehaus Edward J., Jr, Gay William H. Air sweetening process for naphthas. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2916442, 8.12.59.—При обессеривании нефтяного дистиллята, содержащего меркаптаны, окислением последних в дисульфиды к дистилляту добавляют 0,006—0,12 *г/л* ингибитора (антиокислителя типа амина, амида, фенола), после чего контактируют в отсутствие добавленной свободной серы с щел. р-ром, предварительно использованным для обработки керосиновой фракции и продутым воздухом; после отделения щел. р-ра от дистиллята его хранят в течение нескольких часов в резервуаре для завершения обессеривания; после добавления ингибитора в дистиллят можно вводить $O_2$. При обессеривании крекинг-дистиллята (иногда смешанного с ~50% прямогонного дистиллята) его обрабатывают щел. р-ром для удаления растворимых в щелочи компонентов, включая $H_2S$ и тиофенолы, затем добавляют 0,006—0,12 *г/л* фенилендиамина или N,N′-ди-*втор*-бутил-*n*-фенилен-диамина и обрабатывают дистиллят в отсутствие добавленной свободной серы 5—20 об. % щел. р-ра с уд. в. 0,93—0,81, предварительно применявшегося для обработки сырой керосиновой фракции, после чего отделяют дистиллят от щел. р-ра; хранят его в течение нескольких часов в резервуаре для завершения обессеривания; после добавления ингибитора можно вводить $O_2$ при хранении дистиллята. Библ. 4 назв. Г. Марголина

6М306. **Усовершенствование очистки нефтяных фракций.** Geach Charles John. Improvements relating to the refining of petroleum hydrocarbons. [The British Petroleum hydrocarbons]. Англ. пат. 840249 6.07.60.—Бензин каталитич. крекинга для улучшения стабильности против окисления гидрируют в псевдоожиженном или стационарном слое катализатора $CoO-MoO_3-Al_2O_3$ (2—25 вес. % $MoO_3$ и 1,5—5 вес. % CoO) при т-ре 160—315°, парц. давлений $H_2$ 1—18 *ати*, объемной скорости 1—4, скорости пропускания $H_2$ 35—540 *м³/м³* и кол-ве его 18—45 (27—45) *м³/м³*. Время пребывания катализатора в реакционной зоне 20—150 час. Пример. Нефтяной дистиллят уд. в. 0,7090 при 15° с пределами кипения по ASTM 45—175° подвергают термич. крекингу в присутствии водяного пара при 730°, полученную бензиновую фракцию гидрируют, применяя катализатор, состоящий из 14,7 вес.% $MoO_3$ и 3,05 вес. % CoO на $Al_2O_3$ при т-ре 260°, давл. 3,5 *ати*, объемной скорости 2,0, кол-ве рециркулирующего газа 350 *м³/м³*, кол-ве $H_2$ 4 *м³/м³* и содержании его в рециркулирующем газе 87,5 мол. %. По сравнению с исходным сырьем полученный продукт отличается значительно меньшим смолообразованием, но при этом октановое число по исследовательскому методу также претерпевает некоторое снижение. И. Берлин

6М307. **Очистка топливных и масляных фракций водородом.** Pichler Helmut R. Oil refining with hydrogen. [Hydrocarbon Research, Inc.]. Пат. США 2910433, 27.10.59.—Поток топливной или масляной фракции с т. кип. >205° (>350°), содержащей сернистые соединения, совместно с уже очищ. фракцией в кол-ве ⩾ 2 (⩾ 6) объемов на 1 объем исходной фракции, пропускают вместе с $H_2$ сверху вниз через один или несколько вертикальноцилиндрич. реакторов, заполненных неподвижными слоями катализатора гидрогенизации, активного в присутствии S (напр., $CoMoO_4$ на $Al_2O_3$), при 345—455° и 35—210 *ати*, при этом часть очищаемого продукта должна оставаться в жидкой фазе и просачиваться через слой катализатора. В результате очистки происходит обессеривание и улучшение цвета и стабильности фракции. Применение части очищ. фракции для разбавления исходной при гидроочистке и промывание катализатора во время работы значительно удлиняет срок действия катализатора до регенерации. С. Розенфельд

6М308. **Комбинирование теплообмена и гидроочистки.** Weikart John. Combination neat exchange and hydrofining process. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2927891, 8.03.60.—В комбинированном процессе гидроочистки легкий нефтяной дистиллят подвергают каталитич. гидроочистке в 1-й зоне при т-ре 290—370°, а тяжелый дистиллят направляют во 2-ю зону, где гидроочистку производят при т-ре 340—400°. Предлагаемое улучшение процесса заключается в нагревании тяжелого сырья до т-ры выше т-ры, поддерживаемой во 2-й зоне, и непрямом теплообмене тяжелого дистиллята с легким для нагревания последнего. Легкий и тяжелый дистилляты предварительно нагревают путем непрямого теплообмена с продуктами соответственно 1-й и 2-й зон. Приведена схема установки. И. Берлин

6М309. **Обессеривание нефтяных дистиллятов на отработанных платиновых катализаторах риформинга.** Riordan Michael D., Vermillion Herbert E. Process for desulfurizing petroleum distillates using a spent platinum reforming catalyst. [Texaco Inc.]. Пат. США 2916443, 8.12.59.—Гидроочистку керосина или газойля осуществляют без крекирования и дегидрирования на $Pt-Al_2O_3$-катализаторе, отработанном при

риформинге, при 260—425° (260—400°), 14—70 (17—28) *ат* и объемной скорости подачи жидкого сырья 0,1—10 (0,5—1) в 1 час. При гидроочистке керосина (анилиновая точка 58°, S 0,49%) на отработанном катализаторе, содержащем 0,3% Pt, 0,6% $AlF_3 \cdot 0{,}5H_2O$ на $Al_2O_3$, при 316° 18 *ати* и объемной скорости 0,5 час.$^{-1}$ получен очищ. керосин с анилиновой точкой 57° и S 0,009%.
С. Розенфельд

**6М310. Обессеривание нефтяных фракций на осерненном платиновом катализаторе.** A d a m s C l a r k E., K i m b e r l i n C h a r l e s N., J r. Hydrodesulfurization process employing a presulfided platinum catalyst. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2918427, 22.12.59.—Нефтяную фракцию, кипящую в пределах 65—205°, содержащую олефиновые и ароматич. углеводороды и 0,01—2% S, обессеривают путем контактирования с катализатором, содержащим 0,05—2% Pt и ⩾1,5 атома S на атом Pt, при 170—505°, ⩽ 42 *ати* и объемной скорости жидкого сырья 0,1—20 час$^{-1}$ в присутствии 18—1800 м³ $H_2$ на 1 *м³* жидкого сырья, при этом $H_2$ должен присутствовать в таком кол-ве, чтобы кол-во S, присутствующее в потоке сырья и $H_2$-содержащего газа, было не меньше и не много больше кол-ва, определяемого ур-нием lg (*г-атомы* S/*моли* $H_2$) = 2,733—5464/*T*, где *T* — т-ра зоны р-ции в °К. Катализатор осерняют путем контактирования его с углеводородной фракцией, кипящей в пределах 65—205°, содержащей ⩾1% S и не содержащей олефиновых и ароматич. углеводородов, при 205—540° (260—315°), 1—42 (4—21) *ати* и объемной скорости жидкой фракции 1—10 час$^{-1}$. Применение осерненного катализатора и указанного отношения S к $H_2$ позволяет обессеривать сырье, не превращая при этом олефиновые и ароматич. углеводороды в менее ценные соединения, что имеет место при обычном способе.
А. Равикович

**6М311. Способ обеззоливания остаточных фракций.** K i m b e r l i n C h a r l e s N e w t o n, J r, A d a m s C l a r k E d w a r d, T a f f W i l f r e d O. Deashing of residual fractions. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2926129, 23.02.60.—Улучшенный способ повышения качества нефтяных фракций (>510°), содержащих металлич. примеси, заключается в термич. обработке фракции при 315—480° (340—450)° в течение 0,1—5 час. и контактировании ее в зоне осаждения с 0,1—10 об/об легких углеводородов с 5—10 атомами C в молекуле кислым газом, напр. HCl, и жидким в кол-ве 0,1—3,0 об/об при т-ре 1—148° и ∼2—35 *ати*, в результате чего металлич. примеси осаждаются, коагулируются и отделяются от тяжелого дистиллята в виде шлама. Шлам контактируют в зоне коксования с пылевидным углистым материалом, нагретым до 40—530°, в результате чего образуются твердый углистый материал, газообразная $SO_2$ и углеводороды. Приведена схема установки.
И. Берлин

**6М312. Очистка нефтепродуктов, содержащих меркаптаны, щелочной водой, воздухом и бентонитовой глиной.** S h a p i r o A b r a h a m. Sweetening of mercaptan-bearing oil with alkaline water, air, and bentonite clay. [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2866749, 30.12.58.—Способ очистки углеводородных продуктов, содержащих меркаптаны, при котором образуется эмульсия 3—4 объемов очищаемой жидкости с 1 объемом щел. воды, содержащей небольшое кол-во неорганич. эмульгатора (бентонита, гидроокиси железа, или гидроокиси марганца). Окисляющий газ диспергируется в такой эмульсии. Эмульсия с газом выдерживается около часа, после чего очищ. продукт отделяется от воды. В случае применения бентонита время выдержки должно быть не менее часа, после чего эмульсия разрушается добавлением углеводородного продукта, очищенного предварительно от меркаптанов данным способом. Кол-во бентонита в щел. воде ∼0,4%.
С. Розеноер

**6М313. Способ обессеривания дистиллятов каталитического крекинга.** M o y J o h n A r t h u r E d g a r, M a t h e r J o h n. Process for desulphurising catalytically cracked distillate oils. [The British Petroleum Co. Ltd]. Англ. пат. 840124, 6.07.60.—Дебутанизированный легкий бензин каталитич. крекинга с т-рой конца кипения по ASTM ⩽ 103° подвергают экстрактивной перегонке с фурфуролом (коэф. орошения 0,5 : 1—5 : 1; объемное отношение фурфурол : сырье 1 : 1—10 : 1), получают фурфурольную фракцию, содержащую S-соединения и верхний погон — фракцию, практически очищенную от S-соединений. В результате очистки фурфуролом бензина каталитич. крекинга с октановым числом (ОЧ) по исследовательскому методу 95,1 получают продукт с ОЧ 96,0 (100,3 с 1,5 *мл* ТЭС).
И. Берлин

**6М314. Извлечение ароматических углеводородов при помощи фтористого водорода и фторида меди.** M c C a u l a y D a v i d A., L i e n A r t h u r P. Aromatic recovery using hydrogen fluoride and copper fluoride. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2914584, 24.11.59.—Смесь ароматич. углеводородов (АУ) с насыщ. неароматич. (напр., бензин каталитич. риформинг) контактируют, при отсутствии влаги, олефиновых углеводородов и сероорганич. соединений, со смесью фторида меди ($Cu_2F_2$ или $CuF_2$) и жидкого HF при т-ре от —40 до 150° (10—35°) и давлении, достаточном для поддержания HF в жидком состоянии, при этом берут ⩾3 молей HF на 1 моль АУ и ⩾0,5 молей $Cu_2F_2$ или ⩾1 моля $CuF_2$ на 1 моль АУ, затем отделяют рафинатную фазу, в основном свободную от АУ, от кислой экстрактной, содержащей HF и растворенный в HF комплекс, состоящий из фторида меди и АУ. Из экстрактной фазы отгоняют при 20—125° (25—100°) и давлении от 1 *мм* рт. ст. до 1 *ат* сначала HF и затем АУ, получая в остатке твердый фторид. При наличии в сырье сероорганич. соединений к указанным кол-вам HF и фторида меди, требующимся для экстракции АУ, добавляют кол-ва HF и фторида меди, требующиеся для образования комплекса с сероорганич. соединениями.
Г. Марголина

**6М315. Способ изготовления катализатора для гидрообессеривания углеводородов.** R e i t m e i e r R o n a l d E. Catalyst manufacture. [Chemetron Corp.]. Пат. США 2913422, 17.11.59.—Для изготовления $CoMoO_4$-катализатора повышенной активности для гидрообессеривания и гидроочистки нефтепродуктов смесь $CoMoO_4$ и $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ таблетируют, обжигают для удаления гидратной воды и частичной активации $Al_2O_3$, охлажд. таблетки обрабатывают водн. $NH_3$ или смачивают водой и обрабатывают газообразным $NH_3$, затем вновь обжигают для удаления воды и $NH_3$. В катализатор до таблетирования рекомендуется также добавить $MoO_3$. Готовый катализатор должен содержать 1—5% Co, 2—20% Mo и 25—97% $Al_2O_3$. П р и м е р. Смесь (*г*) 56,7 $CoMoO_4 \cdot H_2O$, 68 $MoO_3$, 1200 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ и 40 графита таблетируют, обжигают на воздухе 16 час. при 480, при этом весь графит выгорает, обожженные таблетки выдерживают 20 мин. в водн. $NH_3$, содержащем 3 моля $NH_3$ в 1 *л*, затем повторно обжигают 16 час. при 480°, получают катализатор, содержащий 1,2% CoO и 8,4% $MoO_3$; приведены результаты его испытания при гидрообессеривании дизельного топлива.
С. Розенфельд

**6М316. Усовершенствованный процесс термической диффузии.** N a t h a n W i l f r e d S a m u e l. Improved thermal diffusion process. [The British Petroleum Co. Ltd]. Англ. пат. 831821, 30.03.60.—Для выделения из нефтяных фракций вязких или твердых компонентов, находящихся в смеси с менее вязкими, сырье разбавляют р-рителями (галоидированные углеводороды) с т-рой кипения выше т-ры процесса и пропускают между негоризонтальными, неодинаково нагретыми стенками. При этом около одной из стенок смесь углево-

дородов будет обогащаться вязкими или твердыми компонентами. В случаях выделения компонентов, характеризующихся высоким или низким значением коэф. Соре (отношение коэф. термич. диффузии к коэф. нормальной концентрационной диффузии), применяют р-рители, имеющие, соответственно, низкое или высокое значение коэф. Соре и высокую или низкую плотность. Пример. Гидрированный остаток Кувейтской нефти (уд. в. 0,913, кинематич. вязкость 80,5 *cст* при 37,8°, содержание твердых и мягких асфальтовых в-в 1,1 и 1,0%) разбавляли 20 об. % хлорбензола и разделяли термич. диффузией на 5 фракций. Первая фракция, полученная с низу колонны с выходом 24% от сырья, содержала после отгонки р-рителя 31,9% твердого (хрупких асфальтовых в-в) и 1,8% мягких асфальтовых в-в; вторая фракция (выход 24%) соответственно 2,96 и 1,72%; третья (выход 24%) — следы. В последующих двух фракциях асфальтовые в-ва отсутствовали. А. Шахов

**6M317. Автоматический контроль состава пропановых растворов при депарафинизации масел.** Moore Joe F., Thomas Benjamin W. Automatic control of chilled solutions. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2905616, 22.09.59.—Для автоматич. регулирования отношения пропан: масло в пределах 3:1—7:1 при депарафинизации масел вымораживанием в р-рах пропана предлагается подавать часть р-ра в емкостной датчик, работающий в интервале значений диэлектрических констант (*D*) 1,675—1,5806. Сигналы датчика поступают в соответствующую аппаратуру, регулирующую либо поступление масла в р-р, либо давление в системе, либо т-ру р-ра. Приведена схема установки и график зависимости *D* от соотношения пропан : масло. В. Щекин

**6M318. Выделение нормальных парафинов при помощи цеолитовых «молекулярных сит».** Haensel Vladimir. Separation of normal paraffins from hydrocarbon mixtures using zeolitic molecular sieves. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2920037, 5.01.60.—Для выделения *н*-парафина из углеводородной смеси, кипящей в пределах бензина, содержащей *н*-парафин (*н*-пентан или *н*-гексан), углеводород с разветвленной цепью (изопентан или изогексан) и циклич. углеводороды, смесь контактируют при 80—150° под давлением, достаточным для поддержания смеси в жидкой фазе, с дегидратированным кристаллич. алюмосиликатным сорбентом (кальций-алюмосиликатом), содержащим поры диам. 5А и способным селективно сорбировать *н*-парафины (*н*-пентан, *н*-гексан) и отделять углеводороды с разветвленной цепью (изопентан, изогексан) и циклич. углеводороды. Поток жидких несорбированных углеводородов с уменьшенным содержанием *н*-парафина (*н*-пентана, *н*-гексана) отделяют от сорбента, содержащего сорбированный *н*-парафин (*н*-пентан, *н*-гексан), и контактируют этот сорбент при 50—150° с десорбентом, содержащим $\geqslant 4$ атомов C в молекуле (напр. с *н*-бутаном) и имеющим более низкий мол. вес, чем сорбированный *н*-парафин (*н*-пентан, *н*-гексан) под давлением, при котором десорбент (*н*-бутан) поддерживается в жидкой фазе. Затем из сорбента удаляют жидкую смесь из *н*-парафина (*н*-пентана, *н*-гексана) и десорбента (*н*-бутана). Г. Марголина

**6M319. Экстрактивный метод выделения ароматических углеводородов, с применением карбаматных растворителей.** Hutchings Le Roi E. Extraction process for recovery of aromatics utilizing carbamate solvents. [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2915569, 1.12.59.—Метод очистки смесей ароматич. углеводородов (АУ) и их алкилгомологов состоит в контактировании жидкого нефтепродукта, содержащего смесь значительного кол-ва АУ с р-рителем, напр., 2-оксиэтил-N-метилкарбаматом, N-метилкарбаматом, N-этилкарбаматом, N,N'-диметилкарбаматом, диметил-$NH_4$-диметилкарбаматом и др. Смесь экстрагируют в присутствии 8—15 вес. % воды, с последующим отделением 1-й экстрактной фазы (ЭФ), содержащей р-ритель и АУ, и 1-й рафинатной фазы (РФ). Эта ЭФ контактируется с высококипящим парафиновым углеводородом (I) или алкилатом, с пределами выкипания выше отделяемых углеводородов. Образуется 2-я РФ, состоящая преимущественно из 2-й ЭФ, содержащей АУ и I. 2-я РФ отделяется от 2-й ЭФ. 1-ю РФ контактируют с водой, удаляя из нее р-ритель и получая свободный от р-рителя рафинат и 3-ю ЭФ, содержащую воду и р-ритель. 2-я РФ контактируется с частью свободного от р-рителя рафината. Образуется обогащенная р-рителем фаза и фаза, обогащенная рафинатом, содержащая АУ из 2-го рафината. Рециркулируют обогащенную р-рителем фазу и свободный от р-рителя рафинат в 1-ю контактную ступень. Контактируют 2-ю ЭФ с водой, получая 4-ю ЭФ, содержащую воду и р-ритель и свободную от р-рителя фазу, в которой находятся I и АУ. 3-я и 4-я ЭФ соединяются и перегоняются для выделения воды и рециркуляции во 2-ю ЭФ стадии обработки и в 1-ю РФ стадии обработки. Отбирают р-ритель как отдельную фракцию, возвращают его в богатую р-рителем фазу, переводя в упомянутую 1-ю контактную стадию. Свободную от р-рителя фазу перегоняют, отбирая в виде отдельных фракций I и АУ. Возвращают I на контактирование с упомянутой 1-й ЭФ и выделяют АУ в достаточно чистом состоянии. Переработке могут подвергаться продукты каталитич. риформинга, напр. платформинга. А. Некрасов

**6M320. Гидроформинг.** Adlington Dennis George, Holmes Peter Desmond. Improvements relating to the hydroforming process. [The British Petroleum Co. Ltd]. Англ. пат. 847728, 14.09.60.—Нефтяной дистиллят, кипящий в пределах, характерных для бензина и лигроина (35—200°), подвергают двухступенчатому гидроформингу при т-ре 450—550°, давл. 20—70 *ати*, объемной скорости 1—5 и мол. отношении $H_2$ : сырье 1 : 15 в присутствии Pt-катализатора на $Al_2O_3$, содержащей 0,01—5 (0,5—5) вес.% Na, и получают бензин с октановым числом 95 (без ТЭС) по исследовательскому методу. И. Берлин

**6M321. Выделение различных соединений из их растворов в органических растворителях.** Courtel, Salomon. Procédé de séparation de composés en solution dans un liquide organique. [Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants]. Франц. пат. 1217626, 4.05.60.—Выделение в-ва, содержащегося в растворенном виде в органич. р-рителе, производится в 2 стадии: 1) растворенное в-во первоначально переводят в нерастворимое состояние (твердое тело или жидкость) путем изменения т-ры р-ра, давления в системе, или же прибавления осаждающего агента (жидкого или газообразного), и 2) образовавшееся нерастворимое соединение, находящееся в диспергированном виде в указанной жидкости, отделяют, смешивая ее со стабильной эмульсией типа масло в воде, после чего декантируют, фильтруют или центрифугируют смесь. В примерах описано применение метода к деасфальтизации масел, к удалению продуктов неполного сгорания из отработанных масел, извлечению кислых гудронов и нафтеновых к-т из смазочных масел и к другим процессам очистки нефтепродуктов. В. Щекин

**6M322. Пленка для предотвращения прилипания битума к материалу.** Dunbar Alver, Hausmann George J., Johnson Bayard S. Composition for deposition of a parting surface film. [Franklin Research Co.]. Пат. США 2907681, 6.10.59.—Для предотвращения прилипания битума к поверхности материала между ними помещают пленку, образующуюся при высыхании (при нагревании) композиции, состоящей из водн. р-ра соли (хлорид, бромат, формиат или ацетат Al, Zn или Zr) и водн. эмульсии твердого парафина или карбовакса, при этом весовое отношение соли к парафину от 1 до 4. Композицию наносят на поверхность мате-

риала или поверхность битума. Напр., композицией служит смесь (ч.) 240 $(CH_3COO)_2AlOH$, растворенных в небольшом кол-ве воды, и 960 эмульсии, состоящей из 180 парафина, 20 окисленного микрокристаллич. парафина (Crown 36), 40 эмульгатора и 720 воды; эмульгатором является смесь равных кол-в полиоксиэтиленового эфира олиновой к-ты (Atlas G-3920) и моностеарата сорбитана (Span 60). М. Павловский

**6М323. Способ смешения дорожного битума с наполнителем.** Csanyi Ladis H. Method for combining a bituminous binder with an aggregate material. [Iowa State College Research Foundation, Inc.]. Пат. США 2917395, 15.12.59.—Расплавленный дорожный битум прокачивают через форсунку, в которой при давл. $> 1$ *ат* и $< 9$ *ат* его распыливают насыщ. водяным паром с образованием пены. Струю битумной пены направляют на перемешиваемый в смесителе измельченный твердый материал (гравий, песок), который может содержать 20—30% минер. муки и иметь 4—24% влажности (на сухое в-во). Битум в виде пены по сравнению с обычно расплавленным покрывает поверхность наполнителя более равномерным слоем, лучше проникает в поры наполнителя и обладает повышенной липкостью, благодаря чему улучшается адгезия между частицами смеси. Приведены примеры, показывающие, что асфальтированные дороги, изготовленные с применением битумной пены, хорошо противостоят колебаниям т-ры и износу. Даны схемы форсунки и смесителя. А. Равикович

**6М324. Состав битумного покрытия для труб и способ его нанесения.** Carr Donald E. Asphaltic coating composition and method of application. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2918940, 29.12.59.—Указанный состав, обладающий высокой прочностью и хорошо защищающий трубы от коррозии, является смесью 100—300 вес. ч. минер. наполнителя и 100 вес. ч. сплава, состоящего из (вес.%) 50—85 битума, 10—30 НК или СК и 25—30 хлорированного или нехлорированного высококристаллич. полиэтилена, полиэтилен должен иметь кристалличность $\geqslant 70\%$ при 25°, $d_4^{25} \geqslant 0{,}94$ и т. размягч. $> 115°$, хлорированный парафин содержит 25—30% Cl. Трубу покрывают полиэтиленовой пленкой, на которую наносят состав. Пример состава (вес. ч.). 200 баритового наполнителя смешивают со 100 расплавленного сплава, состоящего из 70 битума с т. размягч. 59° и пенетрацией 17 при 25°, 10 бутадиенстирольного каучука, 10 полиэтилена (мол. в. 50 000, кристалличность 95% при 25° и $d_4^{25}$ 0,96) и 10 хлорированного полиэтилена (30% Cl, хлорируют указанный полиэтилен). Дана схема устройства для нанесения состава на трубы. А. Равикович

**6М325. Получение газового бензина фракционированием.** Strickland Thomas G. Recovery of natural gasoline by fractionation [The Stearns-Roger Manufacturing Co.]. Пат. США 2895909, 21.07.59.—Смесь углеводородов, полученная масляной абсорбцией, подвергается разделению на установке, состоящей из десорбера высокого давления и 2 последовательно расположенных ректификационных колонн высокого и низкого давления; тепло легких компонентов углеводородной смеси используется для обогрева колонны низкого давления. Способ дает значительную экономию в энергетич. затратах. Приводится и поясняется поточная схема процесса. В. Щекин

**6М326. Производство сажи из жидких углеводородов.** Eastman Du Bois. Manufacture of carbon black from liquid hydrocarbons. [Texaco Inc.]. Пат. США 2914418, 24.11.59.—В качестве товарного продукта патентуется сажа, получаемая как отход при произ-ве CO и $H_2$ путем р-ции в полой камере остаточного нефтетоплива с $O_2$ и $H_2O$ (напр., при 1370—1590° и 7—42 *ати*). Сажа имеет низкий насыпной уд. в. 5—16 *г/л*, pH $\sim 4$, содержание Fe, Ni и V 0,5—10 вес.% при преобладании V, содержание летучих 5—6%, средний диаметр частиц порядка 40 μ, осаждается из водн. суспензии под действием силы тяжести до конц-ии 0,5—1 вес.%. По сравнению с обычной сажей, патентуемая сажа обладает значительно большей гидрофильностью и необычно высокой абсорбционной способностью и рекомендуется для изготовления чернил и красок и других применений, где требуется чернота и не требуется блеск, а также для очистки масел, вин и других целей, где требуется высокая абсорбционная способность. С. Розенфельд

**6М327. Аппарат для производства сажи.** Robinson Philip W., Smith Ralph E., Jr. Apparatus for making carbon black. Пат. США 2926073, 23.02.60.—Аппарат для непрерывного процесса произ-ва сажи из углеводородного, в частности из природного газа, и для отделения от него водорода, представляет собой печь с камерой сгорания, нагревательной камерой с пучком труб, нижние концы которых соединены с бункерами для сбора сажи, а верхние концы соединены с газовым коллектором. Приведена схема установки. И. Берлин

**6М328. Способ производства сажи.** Edminster James W., Beck Curt B., Friauf George F. Process for the production of carbon black. [Godfrey L. Cabot. Inc.]. Пат. США, 2917370, 15.12.59.—Для получения высококачественной сажи, пригодной для резиновых смесей, струю тонкораспыленного углеводородного сырья ($d_{16}^{16} < 1$, вязкость $> 1$ *сст* при 99°, коксуемость по Конрадсону $> 1{,}5$, средний мол. в. 225—550, отношение атомов H : C 0,75—1,25) впрыскивают через форсунку по оси удлиненного реактора, одновременно в реактор впрыскивают через ряд сопел (3—24), расположенных вокруг форсунки, горячий газ, благодаря чему образуется турбулентная зона горения, воздух вводится с относительно небольшой скоростью через канал, окружающий форсунку и сопла, в кол-ве 25—50% от требующегося для полного сгорания. Приведены схемы камеры, форсунки и сопел. С. Розенфельд

**6М329. Регулирование температуры сырья в процессе получения сажи.** Wood James Q., Andrews Alvin J. Controlling feedstock temperature in combustion process. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2895805, 21.07.59.—В процессе получения сажи неполным сожжением предварительно подогретого до заданной т-ры жидкого сырья предлагается регулировать т-ру подогрева, при временном выключении реактора, путем пропускания сырья через обходную линию и холодильник обратно в сырьевую емкость. Приведена схема. В. Щекин

**6М330. Выделение ацетилена.** Thrower Ronald David. Separation of acetylene. [British oxygen Research and Development Ltd]. Англ. пат. 833940, 4.05.60.—Метод выделения чистого ацетилена (I) из газов состоит из трех ступеней (СТ): в 1-й сухой газ контактируется под давлением не менее 4 *ата* (4—13 *ата*) при т-ре $< 0°$ (—20) — (—50°) с органич. р-рителем (ацетоном), в котором **I** хорошо растворим; во 2-й СТ р-р, полученный в 1-й СТ, контактируется с газом, обогащенным **I**, под давлением более низким, чем в 1-й СТ, при этом газы, менее растворимые, чем **I**, вытесняются из р-ра и рециркулируются в 1-ю СТ; в 3-й СТ повышают т-ру р-ра, чтобы удалить почти все растворенные газы, которые затем контактируются с потоком органич. р-рителя, охлажденного до (—20) — (—50°). Остаточный неабсорбированный газ представляет собой чистый **I**. 3-я СТ проводится в колонке, состоящей из секций отпаривания и абсорбции; из последней отбирается боковой поток богатого **I** газа и направляется во 2-ю СТ. Г. Марголина

**6М331. Катализатор для селективной гидрогенизации ацетилена.** Cohn Johann G. E., Haley Alfred J., Jr. Catalyst for the selective hydrogenation of acetylene. [Engelhard Industries, Inc.]. Пат. США 2927141, 1.03.60.—Для селективной гидрогенизации аце-

тилена (I) предложен катализатор (КТ), состоящей в основном из Pd и промотора — Rd, Ag, Fe, Cu и др. на носителе — активированной $Al_2O_3$. Pd берут в кол-вах 0,001—0,035% по весу от КТ. Смесь (об.%) 15 $H_2$, 40 $C_2H_4$, 37 $C_2H_6$, 8 $C_3H_8$ и 0,5 I пропускали со скоростью 75 *л/час* над 15 *г* КТ, содержавшего (в %) 0,01 Pd и 0,01 Cu, нанесенных на таблетированную $Al_2O_3$. КТ предварительно окисляли, нагревали на воздухе при 400° 17 час. При рабочем давл. 8,5 *ати*, т-ре КТ 115° в отходящем газе содержалось 12,1% $H_2$ и 3,31% I. А. Некрасов

6М332. **Композиция бензина.** Durr Albert M., Jr, Meador William R. Gasoline compositions. [Continental Oil Co.]. Пат. США 2922706, 26.01.60.—Предложены моющие и противоизносные (при низких т-рах) добавки к бензинам, вводимые в кол-вах 0,001—0,2 об.% и представляющие собою диэфиры алифатич. дикислот общего вида $ROOC(C_nH_{2n})COOR'$ с мол. в. 328—524, где R, R' — насыщ. углеводородные группы с 2—18 атомами С и насыщ. замещ. алкоксигруппы, в которых *n* варьирует от 2 до 8, напр., ди-2-этилгексилсукцинат, дибутоксиэтиладипат, диизооктилсебакат и др. В примере в бензин вводилось (в %) 0,0018 смеси 95 диизооктилсебаката и 5 диизооктилазелаата. При испытании на двигателе Шевроле на премиальном бензине и премиальном масле установлено, что коэф. износа снижается на 45—50%. А. Некрасов

6М333. **Композиция жидкого топлива.** Vitalis Emil A., Andrew Frederick L. Liquid fuel compositions. [American Cyanamid Co.]. Пат. США, 2917378, 15.12.59.—К нефтетопливу, выкипающему в пределах 38—330°, с целью улучшения его низкотемпературных свойств (т-ры застывания и др.), добавляют 0,01—5 вес.% одной из следующих смесей: 1) 1—4 ч. Na-диоктилсульфосукцината (I) + 1—4 ч. алифатич. насыщ. спирта $C_2 - C_3$ (напр., этанол, изопропанол); 2) 1—2 ч. гуанидиновой соли к-т таллового масла + 1—2 ч. 2-алкоксиэтанола, в котором алкоксигруппа $C_1 - C_4$ (напр., метокси-, этокси- или бутоксигруппа). Так, прибавление к турбореактивному топливу (керосину) 0,125% I + 0,375% этанола понизило т-ру застывания с —54 до —62°, т-ру помутнения с —46 до —62°, т-ру появления кристаллов льда с —38 до —48° и т-ру исчезновения кристаллов льда с 0° до —32°; отдельное прибавление I или этанола в кол-ве 0,5% не вызвало заметного изменения указанных низкотемпературных свойств исходного топлива. С. Розенфельд

6М334. **Метод гидрирования окиси углерода при повышенном давлении и при экстракционной регенерации катализатора в печах синтеза.** Rottig Walter, Wischermann Walter. Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung unter erhöhtem Druck und unter Extraktion des Katalysators im Syntheseofen. [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1025409, 4.12.58.—В доп. к пат. ФРГ 1017151 и 1025408 (см. РЖХим, 1959, № 23, 83645; 1960, № 22, 89574) предлагается экстракционную жидкость, после обработки щелочью, промывать водой до снижения числа нейтр-ции до 1, предпочтительно до < 0,1, а содержание золы до < 0,01%. С. Розенфельд

6М335. **Способ получения высокооктановых бензинов из первичных продуктов каталитического гидрирования окиси углерода.** Rottig Walter. Verfahren zur Gewinnung von hochklopffesten Benzinen aus Primärprodukten der katalytischen Kohlenoxydhydrierung. [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1041935, 16.04.59.—Предлагается улучшение способа получения высокооктановых бензинов из первичных продуктов (ПП) каталитич. гидрирования СО (согласно пат. ФРГ 923127, 959911) (см. РЖХим, 1957, № 20, 67149; 1959, № 8, 28458), в которые входит > 30% кислородсодержащих соединений (КС) в самом продукте или миним. 50% КС во фракции 100—180°. ПП перед пропусканием при т-ре > 230° через естественные или искусств. смеси или соединения, состоящие из $SiO_2$ и $Al_2O_3$ (I), обрабатываются при 200—500° (300—450°) синтетич. I. Как в процессе предварительной обработки I, так и в процессе последующей обработки в-вами, содержащими $SiO_2$ и I, добавляется водяной пар. Обе ступени обработки проводятся при одинаковых т-рах. Процесс проводится при избыточном давл. до 20 *ат*, вакууме до 0,1 *ат*, предпочтительно при нормальном давлении. Пример. Сырье ПП каталитич. гидрирования СО, с $d_{20}$ 0,781, йодным числом (ЙЧ) 83, гидроксильным числом (ГЧ) 287, карбонильным числом (КБЧ) 33, кислотным числом (КЧ) 18,1 и числом омыления (ЧО) 68,4, при 360° пропускается через прокаленную I и затем по пат. ФРГ 1036838 (см. РЖХим 1960, № 9, 36428) над алюмосиликатом. Нагрузка катализатора в обеих ступенях составляет 1,4 об/об катализатора/час. Перед 2-й ступенью охлаждением удаляется реакционная вода. Хорошие результаты могут быть достигнуты и без этой операции. Полученный продукт имеет: $d_{20}$ 0,724, ИЧ 207, ГЧ 2; КБЧ 3, КЧ 1, ЧО 2,9. I получают из 5%-ного р-ра $Na_3AlO_3$ осаждением $CO_2$ при 40°, отстаиванием и промывкой осадка с последующей его сушкой при 120° и часовым прокаливанием при 600°. Величина зерен 2—4 *мм*. Содержание щелочи 0,2%. При применении I, содержащего 2,0% щелочи, получается конечный продукт с ГЧ < 1 и ЧО 1,5. Б. Энглин

6М336. **Способ испарения жидкого топлива.** Chapman Everett. Method of vaporizing a fuel. [Nordberg Manufacturing Co.]. Пат. США 2907648, 6.10.59.—Слой жидкого топлива пропускают по поверхности ультразвукового механич. вибратора, колебания которого распространяются под прямым углом к слою топлива, в результате происходит испарение топлива с образованием воздушно-топливной смеси (тумана), используемой для двигателей внутреннего сгорания, или других целей. Приведено несколько конструкций вибраторов. С. Гордон

6М337. **Дезодоризация выхлопных газов моторов внутреннего сгорания.** Procédé de désodorisation des gaz d'échappement de moteurs et combustibles donnant des produits de combustion inodores. [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1206228, 8.02.60.—Дезодоризация выхлопных газов от моторов, работающих на нефтяных углеводородах, достигается прибавлением к топливу 0,0015—0,0025% 4,6-динитро-2-ацетил-5-*трет*-бутил-*м*-ксилола. С. Розенфельд

6М338. **Пропилнитратное однокомпонентное топливо и метод его применения с солями никеля.** King Charles H., Jr. Propyl nitrate monofuel and method of use with nickel salts. [United Aircraft Corp.]. Пат. США 2914910, 1.12.59.—Предложен состав однокомпонентного ракетного топлива, состоящего в основном из пропилнитрата и 0,02—1, предпочтительно 0,1—0,25 вес.% в-ва, катализирующего его разложение — растворимой в пропилнитрате соли Ni в расчете на металлич. Ni, напр. карбонила, ацетилацетоната, диизопропилдитиокарбамата или ди-*н*-пропилдитиокарбамата Ni. Э. Левина

6М339. **Метод производства высококалорийных топлив.** Plummer Donald Pescott. Process for producing high calorific value aviation fuels. [«Shell» Research Ltd]. Англ. пат. 842544, 27.07.60.—Предложен метод получения топлив для реактивных авиадвигателей путем платформинга нефтяной фракции с началом кипения (НК) > 60° и концом кипения (КК) > 160°. Тяжелую фракцию с НК 80° удаляют из полученного реформата, экстрагируют селективным р-рителем и получают рафинат в основном без ароматич. углеводородов. Смешивают его с небольшими кол-вами бутана или пентана. В примере прямогонный лигроин с НК 80° и КК 135° загружают в реактор с Pt-катализатором (75 вес.% Pt на $Al_2O_3$), обладающий кислыми свойствами, для поддержания которых в реактор вместе с загрузкой инжектируют дихлорэтилен. Сырье

поступает со скоростью 2,6 *т* на *т* катализатора в час. Водород подают в мол. отношении к лигроину 5/1 при т-ре катализатора на выходе 505°. По выходе из реактора дебутанизированный продукт (87 вес.%) фракционируют, получая тяжелый платформат (72 вес.%) с НК 95°, содержащий (%) 65 ароматич. и 35 парафиновых углеводородов. Его экстрагируют при отношении 11 : 1 смесью (вес.%) 65 диэтиленгликоля, 36 пропиленгликоля и 8 воды при 140° и давл. 0,56—0,65 *ати*. Верхний продукт из системы содержит рафинат и некоторое кол-во р-рителя, который отпаривают при 143° и давл. 0—35 *ати* и промывают водой. Конечный продукт содержит 1,5—2 вес.% ароматич. углеводородов, имеет НК 95°, КК 144°, упругость паров по Рейду 0,3 и теплопроизводительность 10 680 *ккал*. 92,5 вес. ч. этого рафината смешивают с 75 вес. ч. пентана, получая реактивное топливо с НК 50°, КК 140°, т. заст. —60°, упругостью пара по Рейду 0,5 и теплопроизводительностью 10 710 *ккал*. А. Некрасов

6М340. **Метод повышения интенсивности сгорания топлива в жидкостных ракетных двигателях.** Corbeau Jean. Procédé pour augmenter l'intensité de combustion des propulseurs-fusées. [État Français représenté par le Ministre des Armées (Direction des Études et Fabrications d'Armements)]. Франц. пат. 1219374, 17.05.60.—Для повышения интенсивности сгорания топлива в жидкостном ракетном двигателе предлагается максим. уменьшение диаметра сопла при одновременном уменьшении веса камеры сгорания и применение спец. инжекторов для распыления топлива. А. Некрасов

6М341. **Способ и устройство для уменьшения испарения летучих веществ при очистке тяжелых нефтетоплив центрифугированием.** Hemfort Heinrich. Verfahren und Vorrichtung zur Verhinderung des Verdampfens leichtflüchtiger Stoffe bei der Reinigung schwerer Heizöle. [Westfalia Separator A.-G.]. Пат. ФРГ 972744, 17.09.59.—Доп. к пат. ФРГ 971862 (см. РЖХим, 1960, № 13, 54434). При центрифугировании тяжелого нефтетоплива при > 100°, с целью его очистки, свежее топливо для уменьшения испарения летучих компонентов подают в центрифугу в слой центрифугируемой жидкости на такую глубину, что давление столба жидкости над вводом топлива выше давления паров летучих компонентов. Кроме того, очищ. топливо на выходе центрифуги охлаждают смешением с охлажд. очищ. топливом или другим нефтепродуктом. Приведена схема устройства. Б. Энглин

6М342. **Композиции смазочного масла.** Vierk Ernest R., Karr Theodore J. Lubricating compositions. [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2916449 8.12.59.—Композиция смазочного масла, пригодная для циркуляционных систем бумагоделательных машин, обладающая высокой прочностью пленки, способностью защищать от ржавления, окислительной устойчивостью, эмульгирующими свойствами, позволяющими маслу удерживать влагу при протекании по линиям и в то же время быстро деэмульгироваться в отстойниках, состоит из минер. масла и 3 присадок: 1) 0,3—5% маслорастворимого нефтанового Ca- или Ba-сульфоната (может быть основным карбонатным, получаемым обработкой $CO_2$ основного Ba-сульфоната); 2) 0,5—1,8% Zn-диалкилдитиофосфата, в котором алкил $C_3 - C_{18}$; 3) 0,3—3,5% алкилфенилфосфата, в котором алкил $C_3 - C_{18}$, напр. (диамилфенил)фосфат (получают р-цией $P_2O_5$ с алкилфенолом при ~135°). Композиция имеет вязкость 140—215 *сст* при 38° и индекс вязкости ⩾ 85 (⩾ 95). Пример. Композиция получена смешением 6,8 *кг* концентрата Ba-сульфоната, 635 *г* Zn-диалкилтиофосфата (полученного обработкой ZnO продукта р-ции $P_2S_5$ со смесью гексанола и гептанола), 454 *г* диамилфенилфосфата и 37,5 *кг* смеси из 24 об.% селективноочищ. дистиллята с вязкостью 43 *сст* при 38° и 76% селективноочищ. брайтстока с вязкостью 25 *сст* при 99°. Композиция имела вязкость 15 *сст* при 99°, индекс вязкости 96. Композиция показала преимущества перед товарными маслами для циркуляционных систем бумагоделательных машин при испытаниях на отстой эмульсии, на машине трения Тимкена и в камере влажности. П. Каждан

6М343. **Смазочные композиции с добавкой углеводородного беззольного детергента.** De Vault Albert N. Chlorinated hydrocarbon ashless detergent and lubricating oil compositions containing same. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2926140, 23.02.60.—Для получения беззольной добавки к смазочным маслам с целью придания им моющих и антикоррозийных свойств нефтяной дистиллят с вязкостью 40—50 *сст* при 99° галоидируют с помощью $Cl_2$, $Br_2$, $CCl_4$, $CBr_4$, $CHCl_3$ или $CHBr_3$ при т-ре 190—370° (200—315°) (в результате чего вязкость дистиллята повышается) и нагревают до т-ры ⩾ 260° для удаления HCl и нестабильных галоидсодержащих соединений. Смазочные композиции содержат 0,3—10 вес.% указанной добавки с 1—5 вес.% хлора. Пример. 9 *кг* сырья с вязкостью 43 *сст* при 99° нагревают до 210—215°, пропускают 3,5 *кг* $Cl_2$ со скоростью ⩽ 0,1 *кг/час*, полученный дистиллят с вязкостью 130 *сст* при 100° нагревают до 270°, пропускают природный газ в течение 6—8 час. для удаления всех нестабильных соединений, после чего полученный продукт с вязкостью 160 *сст* при 99° деасфальтируют пропаном (соотношение пропан : продукт 7 : 1). Выход продукта составляет 30,8 вес.%. И. Берлин

6М344. **Композиция смазочного масла.** Lemmon Norman E., Fields Ellis K. Lubricating oil composition. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2907713, 6.10.59.—Композиция смазочного масла, обладающая противоржавейными и детергентными свойствами, состоит из смазочного масла и 0,001—10 вес.% продукта р-ции при т-ре 80—135° между 1) 80—99 ч. нейтрализованного металлсодержащего продукта р-ции $P_2S_5$ и олефинового углеводорода и 2) 1—20 ч. органич. амина (А), напр. алифатич. углеводородного А (или полиамина), ароматич. углеводородного А или гетероциклич. А с 4—9 атомами С в гетероциклич. кольце. Пример. К маслу SAE10 добавляют 2,50% Ba-содержащего нейтрализованного продукта р-ции $P_2S_5$ и полибутена среднего мол. в. ~940 и 0,25% *перв*-октадециламина, композицию нагревают при 110° в течение 15 мин. Пластинки из малоуглеродистой стали после окунания в приготовленную композицию масла выдерживали до появления ржавчины, при подвешивании в дистил. воде при 43°, в течение 24 час., тогда как после окунания в композицию масла, содержавшую тот же нейтрализованный продукт р-ции $P_2S_5$ с полибутеном и другие присадки, кроме А, выдерживали только 0,25 часа. М. Павловский

6М345. **Новая композиция с улучшенными смазочными свойствами, состоящая из фторхлорсодержащих полимеров.** Neunherz Dickson E. Novel composition of improved lubricating properties comprising a fluorochloro polymer [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2927895, 8.03.60.—Новая смазочная композиция состоит из теломера трифторхлорэтилена с открытой цепью, содержащего несколько мономеров трифторхлорэтилена и концевых Cl-групп, с мол. в. 300—2300 (500—940) и вязкостью 3—40 *сст* при 98° минер. масла парафинового или нафтенового основания с вязкостью 850 *сст* при —17° и 25 (6—25) *сст* при 98°; весовое отношение теломер : минер. масло 0,01 : 1—0,2 : 1. И. Берлин

6М346. **Улучшенные смазочные композиции.** Marter André, Tirtiaux Robert. Compositions lubrifiantes améliorées. [Esso Standard (Soc. an. française)]. Франц. пат. 1209762, 3.03.60.—Для повышения стабильности минер. или синтетич. масел при высоких нагрузках предложено добавлять 0,5—10 (1—5) вес.% (на композицию) агента, полученного при обработке нит-

рующей смесью продукта алкилирования бензола олефином $C_8 — C_{30}$, напр. тетрамером пропилена, перегоняющегося в интервале т-р 285—400°. Пример. Фракция алкилата, с *d* 0,880 и $V_{24}$ 25 *сст* в кол-ве 320 *г* обработана при т-ре < 50° смесью из 250 *мл* $HNO_3$ (40° Bé) и 300 *мл* 94%-ной $H_2SO_4$; после чего нагрета на водяной бане 30 мин. Минер. масло парафинового основания с $V_{38}$ 30 *сст* и индексом вязкости 113 с добавкой 5 вес.% указанного продукта при испытании на четырехшариковой машине трения выдерживало нагрузку в течение 1 мин. > 800 *кг*. Е. Покровская

**6М347. Трансмиссионные смазочные композиции.** Trowbridge Harvey M., Woods Harold A. Lubricating compositions. [Shell Developments Co.]. Пат. США 2901431, 25.08.59.—Трансмиссионная смазка для работы при сверхвысоких давлениях и высоких т-рах, обладающая большой адгезией и водоустойчивостью, особенно пригодная для открытых зубчатых передач, состоит из базового масла, являющегося смесью 30—40% минер. масла с вязкостью 40—320 *сст* при 99° и 70—60% битума с т. размягч. 38—65°, и 3 присадок: 1) 6—10% (на смазку) маслорастворимого нафтената Pb; 2) 6—8% маслорастворимого полихлорлигроинксантогената (I), содержащего 25—45% Cl и 7—15% S; 3) 1—2% бутилстеарата. I получают р-цией между 1 молем хлорированного лигроина (хлорированного р-рителя Стоддарда), содержащего ~50 Cl, и <1 моля щел. или щел.-зем. металлич. ксантогената (напр., метилили амилксантогената). Пример состава смазки (вес.%): 7 нафтената Pb, 6 I («Santopoid S»: S 10—15%, Cl 30—35%) и 1 бутилстеарата, 86 смеси из 40 ч. дистиллятного масла с вязкостью 16 *сст* при 99° и 60 ч. битума. При испытании на машине Тимкена на продолжительность работы указанная смазка выдерживала в 30 раз больше времени, чем состав, в котором отсутствовал бутилстеарат. Е. Покровская

**6М348. Присадка к моторным маслам.** Cragg John Coles. Improvements in or relating to lubricant additives. [C. C. Wakefield & Co. Ltd]. Англ. пат. 822655, 28.10.59.—В качестве присадки к смазочным маслам, обладающей антиокислительным, антикоррозийным и противоизносным действием, применимой для снижения износа толкателей клапанов карбюраторных двигателей, применяют Zn-диалкилтиолтионофосфат (прежнее название Zn-диалкилдитиофосфат), получаемый обработкой ZnO смеси двух диалкилтиолтионофосфорных к-т, из которых одна содержит алкилы $C_3 — C_4$, другая — алкилы $C_6 — C_{18}$, при этом содержание в смеси более высокомолекулярной к-ты ⩾ 60 (70) вес.%. Каждую из указанных к-т получают отдельной р-цией $P_2S_5$ с соответствующим спиртом, благодаря чему для каждой р-ции можно подобрать оптимальные температурные и другие условия. Присадку добавляют к моторным маслам в кол-ве 0,05—2 вес.% и обычно совместно с детергентной присадкой (основной Co- или Ba-сульфонат) и вязкостной. Пример. Диизопропилтиолтионофосфорную к-ту получают добавлением (*кг*) 299 $P_2S_5$ к 323 изопропанола при 65—70° и перемешивании, небольшими порциями в течение 4,5 часа с применением наружного охлаждения, после чего продукт р-ции быстро охлаждают до 40°, получают к-ту с выходом 81%, теоретич. Дигексилтиолтионофосфорную к-ту получают аналогично добавлением 203 $P_2S_5$ к 407 метилизобутилкарбинолу, но при т-ре 80—86° и времени р-ции 3 часа, выход к-ты 99%, теоретич. К перемешиваемой смеси 251 диизопропилтиолтионофосфорной к-ты, 586 дигексилтиолтионофосфорной к-ты, 206 селективноочищ. масла с вязкостью 14 *сст* при 60° и небольшого кол-ва воды добавляют 140 ZnO при 55—60° и применении наружного охлаждения перемешивание продолжают до исчезновения $H_2S$, сушат под вакуумом и фильтруют в присутствии фильтровальной земли, получают ~80%-ный концентрат присадки, содержащий ~8% P. Е. П.

**6М349. Мышьяксодержащая присадка к смазочным маслам.** Millikan Allen F., Crosby Gifford W. Lubricating oil composition. [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2916455, 8.12.59.—Присадка к смазочным маслам, повышающая прочность масляной пленки, противоизносная и противокоррозийная, особенно пригодная для моторных масел, является соединением ф-лы $(RS)_3As$, где R — алкил, арил, арилалкил или алкиларил $C_5 — C_{18}$. Три R в молекуле могут быть разными или одинаковыми. Присадку, напр. трифенилтритиоарсенит (I), добавляют к маслам в кол-ве 0,1—2%, считая на As. Пример. 0,45 моля тиофенола растворяют в 200 *мл* абс. этанола, добавляют 0,45 моля NaOH и несколько *мл* воды и нагревают для образования Na-тиофенолята, когда смесь почти полностью превратится в р-р, добавляют 0,165 моля $AsCl_3$, сразу образуется белый осадок, который отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из бензол-метанола (1 : 3), получают I с выходом ~75% теоретич. Масло, состоявшее из дистиллятного масла (вязкость 36,5 *сст* при 38°), 5,3% основного Ba-сульфоната, 0,65% осерненного терпена (ингибитор коррозии) и 2,1% I, при испытании на 4-шариковой машине трения показало лучшие противозадирные и противоизносные свойства, чем состав масла, содержавший 2,6% товарного Zn-диалкилдитиофосфата вместо I и те же остальные компоненты. П. Каждан

**6М350. Композиция присадок к смазочным маслам.** Cantrell Troy L., Peters John G. Compounded lubricant compositions and composite addition agents therefor. [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2915464, 1.12.59.—Композиция присадок для минер. масел, применяемых при сверхвысоких давлениях, напр. в зубчатых трансмиссиях, состоит из 3 присадок: 1) осерненный эфир алифатич. одноатомного спирта $C_{14} — C_{20}$ с ⩾1 этиленовой связью и алифатич. одноосновной к-ты $C_{10} — C_{20}$ с ⩾ 1 этиленовой связью (напр., осерненное спермацетовое масло); 2) соль циклоалифатич. моноамина $C_5 — C_{12}$ и диалкил-*о*-фосфорной к-ты, в которой один алкил $C_8 — C_{12}$, а другой $C_5 — C_8$, напр., соль циклогексиламина и 3-метилбутил-2-этилгексил-*о*-фосфорной к-ты); 3) соль алифатич. моноамина $C_8 — C_{18}$ и N-алкиламидфталевой к-ты, в которой алкил $C_8 — C_{18}$ (напр., соль амина, полученного из к-т кокосового масла, и N-алкиламидфталевой к-ты, в которой алкил получен из к-т кокосового масла). В масло добавляют ⩾ 0,02% (вес.% на смесь с маслом) всех 3 присадок, в том числе ⩾ 0,003% 1-й присадки, ⩾0,0125% 2-й и ⩾0,005% 3-й. Пример состава масла (вес.%): 3,4 осерненного олеилгексадецената (11,2% S), 12,5 соли циклопентиламина и ди-(-этилгексил)-*о*-фосфорной к-ты, 5,4 соли *трет*-октиламина и $C_{12} — C_{15}$-алкиламидфталевой к-ты, 78,7 селективноочищ. масла с вязкостью 97 *сст* при 38°. П. Каждан

**6М351. Способ изготовления присадок к минеральным маслам.** Cejka Milan, Mašek Ján, Netík Miroslav, Truchlík Štefan. Spôsob prípravy zušlachtujúcich prísad pre minerálne oleje. Чехосл. пат. 89690, 15.04.59.—Антиокислительную присадку к минер. маслам получают смешением 1 моля дициклопентадиена с 1 молем диэфира дитиофосфорной к-ты, при этом образуется продукт присоединения, являющийся присадкой. Пример. К 132,2 *г* дициклопентадиена медленно при перемешивании добавляют 270,4 *г* диазоамилдитиофосфорной к-ты, поддерживая т-ру смеси ⩽ 80° путем наружного охлаждения, затем перемешивают еще 2 часа, разбавляют 500 *мл* бензола, бензольный р-р промывают 5%-ным р-ром соды, водой и отгоняют бензол и оставшуюся воду, получают в остатке 322,1 *г* присадки в виде желто-бурого вязкого масла, содержащего 8,2% P и 16,1% S. Я. Сатуновский

**6М352. Антиокислительная и детергентная присадка к моторным маслам.** Verley Guy M. Oxidation

inhibitor-detergent material. [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2916448, 8.12.59.—Указанную присадку получают нагреванием в р-ре минер. масла смеси основного нефтяного сульфоната щел.-зем. металла и Zn-, Cd- или Ba-диалкилдитиофосфата (алкил $C_4 - C_{20}$). В смеси отношение 1 *экв* металла сульфоната к 1 *экв* фосфора диалкилдитиофосфата от 2 до 10. Нагревание ведут при 180—225° в течение времени (~1 часа), достаточного для отщепления 0,45—1,75 спирт. групп диалкилдитиофосфата на 1 атом P. Пример. Для получения присадки смесь концентрата (р-ра в масле) основного нефтяного Ba-сульфоната (в концентрате 3,6% Ba) и Zn-дигептилдитиофосфата, при соотношении 1 *экв* Ba : 1 *экв* P в смеси 5 : 1, нагревали при 200° в течение 0,25, 1 и 3 час., найдено: потеря спирт. групп на 1 атом P соответственно 0,5, 1,4 и 1,7; потеря содержания S в атомах на 1 атом P — 0,1, 0,08 и 0,12. Моторное масло 10W-30 было получено смешением минер. селективноочищ. масла (вязкость 34 *сст* при 38°), 0,95% (считая на Ba) основного нефтяного Ba-сульфоната, 0,06% (считая на P) Zn-дигексилдитиофосфата, 0,05% (считая на Ni) Ni-ди-(2-этилгексил)-дитиофосфата (противоизносная присадка), 5,3% полиметакрилата и 0,0005% противопенной полиметилсилоксановой присадки. Масло 10W-30 окисляли по способу, применяемому на ж.-д. транспорте (при 140° в течение 144 час., при продувании 5 *л* $O_2$ в час на 300 *мл* масла, в присутствии Cu и Pb): в 1-м опыте сульфонат и дигексилдитиофосфат были даны в масло без предварительного нагрева их смеси, во 2-м опыте их смесь предварительно нагревали 1 час при 200°. Свойства масла после окисления в 1-м и 2-м опытах соответственно: кислотные числа 7,4 и 4,0, повышение вязкости при 38° 22 и 6%, нерастворимых в пентане 4,4 и 0,007%. С. Розенфельд

**6М353. Присадка к смазочным маслам против ржавления, обладающая противозадирным действием, не усиливающая эмульгируемости масел.** Dryver Robert de, Signouret Jean-Baptiste, Tirtiaux Robert. Produit d'addition anti-rouille et non-émulsionnant pour huiles lubrifiantes. [Esso Standard (Soc. An. française)]. Франц. пат. 1203095, 15.01.60.—Как указанную присадку, добавляемую в кол-ве 0,01—10 вес.% к минер. маслу, особенно пригодную для турбинных масел, применяют соединение ф-лы (I) ROC(S)$SCH_2COOH$, где R — алкил $C_4 - C_{20}$. I получают р-цией ксантогената с солью галоидуксусной (монохлоруксусной) к-ты и металла I или II группы периодической системы, с последующим вытеснением металла из полученной соли I при действии сильной к-ты. В качестве присадки также применяют соединение, получаемое аналогично I, но с заменой галоидуксусной к-ты на галоидпропионовую или галоидмасляную. Пример (*г*). 62 спирта $C_{10}$ оксо-синтеза, 18 $CS_2$ и 8 NaOH нагревают при 45° и перемешивании, после р-ции отфильтровывают осадок Na-ксантогената и промывают его. Получение 48 Na-ксантогената растворяют в 10 воды и постепенно добавляют при перемешивании 22 Na-монохлорацетата. Получают Na-соль I, которую разлагают водн. HCl, смесь экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают водой, высушивают и перегоняют, получая 51 I (R — алкил $C_{10}$). Добавление 0,05% полученного I к минер. маслу (вязкость 87 *сст* при 38°), содержащему 0,4% 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола, устранило ржавление стального образца при испытаниях по методу ASTM665-49T в присутствии дистил. и морской воды и не ухудшило окисляемости масла и его эмульгируемости. Добавление 2% аналогичной присадки (полученной при применении амилового спирта взамен спирта $C_{10}$) к минер. маслу повысило его нагрузку задира при испытании на 4-шариковой машине трения со 110 до 250 *кг*. А. Р.

**6М354. Парофазное осернение олефиновых углеводородов.** Daniels Roy P. Vapour phase sulfurization of olefinic hydrocarbons. [Gulf Oil corp.]. Пат. США 2917503, 15.12.59.—Для получения осерненного олефина, пригодного в качестве присадки к смазочным маслам для сверхвысоких давлений и к маслам, применяемым при резании металлов, поток олефинового углеводорода $C_4 - C_{30}$ (напр., диизобутилен, гептен) совместно с $H_2S$ и $SO_2$ (1—2 моля $H_2S$ на 1 моль $SO_2$) пропускают в паровой фазе при 150—425° (288—380°) через катализатор из группы, состоящей из боксита, окислов и сульфидов Fe, Cu, Ni, Al и Mn, тех же окислов и сульфидов на носителе — активированном $Al_2O_3$, силикагеле или алюмосиликате, при этом $H_2S$ и $SO_2$ должны быть взяты в таких кол-вах, чтобы при р-ции $H_2S$ с $SO_2$ образовалось > 1 *г-атом* S на 1 моль олефина. Пример. Гептеновую фракцию 84—93°, содержащую 96% олефинов, совместно с $H_2S$ и $SO_2$ (2 моля $H_2S$ на 1 моль $SO_2$) подогревают до 288° и пропускают при атмосферном давлении через реактор, наполненный гранулированным бокситом, имеющим т-ру ~345°; скорость подачи на 1 объем катализатора в час: жидкой гептеновой фракции 4, $H_2S$ 1000 и $SO_2$ 480 объемов; из потока, выходящего из реактора, после охлаждения получают 73,4 об.% конденсата (считая на исходный олефин). Перегонкой конденсата получают 78% дистиллята, являющегося в основном исходной фракцией, который рециркулируют в реактор, и 22% остатка — осерненного продукта в виде темно-красной жидкости: S 19,6%, $d_{16}^{16}$ 0,932, т. заст. < —51°. С. Розенфельд

**6М355. Способ подготовки труднорастворимых добавок — эмульсий высокомолекулярных соединений.** Дорнейко В. И., Пивоваров А. Н., Невинная О. А. Авт. св. СССР 131508, 10.09.60.—Для получения устойчивых эмульсий керосина, веретенного и трансформаторного масел, применяемых в процессе электролитич. осаждения металлов, исходные смеси нефтепродуктов с водой подвергают ультразвуковой обработке в эмульсаторе при частоте 10—30 *кгц*. И. Берлин

**6М356. Полимеризация пропилена с применением трехкомпонентного катализатора, содержащего твердые галоиды металлов и алюминий.** Kennedy Robert M., Jezl James L. Polymerization of propylene using a three component catalyst containing solid metal halides and aluminum. [Sun Oil Co.]. Пат. США 2918507 22.12.59.—Смазочное масло с индексом вязкости > 100 получают путем полимеризации пропилена на катализаторе, состоящем из порошкообразной смеси: 1) галоидов металла группы IVa, Va или VIa периодической системы (напр., $ZnCl_4$, $VCl_3$, $CrCl_3$, $MoCl_3$, соответствующий бромид или фторид, предпочтителен $TiCl_3$), 2) галоида Al, предпочтительно $AlCl_3$ и 3) порошкообразного Al. Катализатор применяют в виде суспензии в жидкой углеводородной среде (гептан, октан, декан, декагидронафталин или их смеси); на 1 ч. катализатора берут > 10 ч. среды. Т-ра полимеризации 80—130° и давл. ⩽ 21 *ати*. Пример. В суспензию 1 ч. $AlCl_3$, 1,75 ч. $TiCl_3$ и 1,51 ч. порошкообразного Al в 53 ч. гептановой фракции при 108° вводят пропилен под давл. 10 *ати*, перемешивают 9 час. при том же давлении, периодически вводя пропилен, отделяют жидкую фазу смеси от твердой, отгоняют гептановую фракцию, оставшийся продукт полимеризации промывают водой и сушат, получают 43 ч. смазочного масла: $d_4^{20}$ 0,8198, вязкость 18 *сст* при 38° индекс вязкости 116, средний мол. в. 365, бромное число 39,5. Масло можно гидрировать для повышения его стабильности. А. Шахов

**6М357. Силоксано-полиэфирные смазочные масла.** Kerschner Paul M., Greenwald Bertrand W. Carbon functional siloxane polyesters. [Cities Service Research and Development Co.]. Пат. США 2916507, 8.12.59.—В качестве смазочного масла применяют силоксановый полиэфир, полученный р-цией 1—2 молей полисилоксановой дикарбоновой к-ты ф-лы HOOC-

$(CH_2)_xSi(CH_3)_2[OSi(CH_3)_2]_n(CH_2)_xCOOH$ ($n = 1$—6, $x = 2$—7) с 1 молем двухатомного спирта $C_2 - C_{15}$ (напр., этилен-, диэтилен- и пропиленгликоль) и затем с избыточным кол-вом алифатич. одноатомного спирта (напр., *н*-бутанол, пентанол, 2-этилгексанол); для стабилизации полученного полиэфира его можно обработать низкомолекулярной монокарбоновой к-той $C_1 - C_8$ с целью удаления остатка высокомолекулярных оксисоединений. Пример. 19,5 *г* 4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-окса-нонандикарбоновой к-ты, 2,2 *г* этиленгликоля, 118 *г* толуола (р-ритель) и 0,05 *г* *п*-толуолсульфокислоты (катализатор) нагревают с обратным холодильником до выделения теоретич. кол-ва воды ($\sim$10,3 *г*), добавляют 100%-ный избыток *н*-бутанола, нагревают с обратным холодильником до кислотного числа смеси $< 4$, удаляют избыток бутанола и толуол перегонкой под вакуумом, остаток перегонки промывают водой, 10%-ным водн. $Na_2CO_3$ и вновь водой и перегоняют при т-ре жидкости $\sim$173° и давл. 160 μ рт. ст. Свойства полиэфира: число омыления 278, вязкость 2400 *сст* при —54° и 2,98 *сст* при 99°, индекс вязкости 180. Г. Марголина

**6М358. Получение полиорганосилоксанового масла.** Мики Эйити, Тамура Такадзи. [Нихон кэйсо дзюси кабусики кайся]. Японск. пат. 4891, 12.07.57.—Смесь 10,7 *г* $[(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2]_2O$, уд. в. 0,831, т. кип. 124—128°/20 *мм* и 740 *г* $[(CH_3)_2SiO]_4$ перемешивают с 12 *г* $SO_3$ и оставляют на 10 час. при $\sim$20°. Встряхиванием полученного продукта с водн. $Na_2CO_3$ и экстрагированием эфиром получают 728 *г* полимера, применимого в качестве смазочного масла. Э. Т.

**6М359. Жидкость для гидравлических систем.** Miller Paul C., Beers Clifford E., Stoner George G. Viscosity hydraulic fluid. [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2905642, 22.09.59.—Жидкость для гидравлич. систем (для тормозной системы автомобиля) состоит из $\geqslant$80 вес.% смеси полиметоксиспиртов ф-лы $CH_3[CH(OCH_3)CH_2]_nCH_2OH$ ($n = 1$—10) и $<$20 вес.% в-ва, понижающего вязкость, из числа 1,1,3,5-тетраметоксигексана и этиловых эфиров этиленгликоля и диэтиленгликоля. Смесь полиметоксиспиртов содержит (в вес.%): 3-метоксибутанол-1 20—40; 3,5-диметоксигексанол-1 25—35; 3,5,7-триметоксиоктанол-1 15—30; 3,5,7,9-тетраметоксидеканол-1 5—20; 3,5,7,9,11-пентаметоксидодеканол-1 2,5—10; 3,5,7,9,11,13- и высших гомологов этих спиртов 0,5—3,5. Для повышения вязкости в состав жидкости вводят небольшое кол-во полиметилвинилового эфира. М. Павловский

**6М360. Смазочно-охлаждающие жидкости для прокатки металлов.** Lloyd Kenneth Alan, David Vernon Warner. **Method and lubricant compositions for metal rolling.** [«Shell» Research Ltd]. Англ. пат. 818758, 19.08.59.—В качестве композиции смазочно-охлаждающей жидкости, применяемой при прокатке Al, сплавов Al, стали и других металлов, патентуется смесь 80—98% воды и 20—2% полиоксиэтиленовой жидкости ф-лы $R'O[R''O]_nR'''$ (I), где $R'$ и $R''' = H$, углеводородный радикал или ацил, $R''$ — 2-валентный этиленовый или пропиленовый радикал, или их смесь, мол. вес I 350—10 000 (400—2000), I должен выделяться из водн. р-ра при 35—99° (40—70°), имея обратный коэф. растворимости, т. е. полностью растворяться в воде при т-рах $< 35°$ (при хранении композиции в емкостях) и выделяться в виде эмульсии при более высоких т-рах (при которой находятся обрабатываемые поверхности металлов). К композиции можно добавить поверхностноактивное в-во (напр., 0,05—0,5%, сульфоната Na или Ca), антикоррозийную добавку [напр., $NaNO_2$ ($<$0,2%), фосфат щел. металла ($<$0,4%) или триэтаноламин] и антипенной силиконовой присадки. Как I, напр., применяют алкиловые моноэфиры полиэтиленгликолей, содержащих смеси оксиэтиленовых и оксипропиленовых групп (торговая марка «Ucon»), и алкилфениловые моноэфиры полиэтиленгликолей (торговая марка «Igepal»). Пример композиции (%): 3,5 «Ucon 50-HB-660», 0,22 триэтаноламина, 0,22 $NaNO_2$, 0,22 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, остальное водопроводная вода. Е. Покровская

**6М361. Прибор для непрерывного измерения соотношения С : Н в ароматических углеводородах при помощи бета-лучей.** Bertold Rudolf. Einrichtung zur kontinuierlichen Messung des C/H-Verhältnisses in aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Betastrahlen. [Laboratorium Prof. Dr. Berthold]. Пат. ФРГ 1056392, 12.11.59.—Прибор основан на измерении интенсивности пучка β-лучей, прошедшего через слой ароматич. углеводородов, так как уменьшение интенсивности пучка β-лучей определяется соотношением С : Н в углеводородах. Чтобы при измерении интенсивности проходящего пучка β-лучей устранить влияние изменений уд. веса потока углеводородов, проходящего через прибор, толщину слоя углеводородов, через который проходят β-лучи, изменяют соответственно уд. веса потока углеводородов путем прикрепления источника β-лучей к круговому полому поплавку. А. Равикович

**6М362. Эмульсионное масло.** Fisher Earl E. Soluble oil. [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2913410, 17.11.59.—Эмульсионное масло, применимое в виде эффективной смазочно-охлаждающей водн. эмульсии при резании металлов, состоит из 80—95% минер. масла, 3—7% К-соли смоляных к-т, таллового масла или канифоли, 4—7% нефтяного Na- сульфоната со средним мол. в. 425—430 и связующего р-рителя (напр., диэтиленгликоль) в кол-ве, достаточном для хорошей эмульсируемости состава. Примерный состав эмульсионного масла: (ч.) 85 минер. масла, 10,5 концентрата нефтяного Na-сульфоната, содержащего 62—63% сульфоната со средним мол. в. 425—430, 3,5 мыла смоляных к-т, содержащего 87—89% К-соли светлой канифоли и 13—11% воды, 0,4 диэтиленгликоля, 0,15 монобутилового эфира диэтиленгликоля и 0,45 воды. С. Розенфельд

**6М363. Автоматический контроль температуры регенератора в процессе гидроформинга с пылевидным катализатором и твердым теплоносителем.** Nicolai Lloyd Arthur, Tyson Charles W., Gornowski Edward J. Automatic control of hydroforming and related operations. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2905630, 22.09.59.—Надлежащий температурный режим в регенераторе (Р), где производится выжиг кокса с катализатора и нагрев твердого теплоносителя, предлагается поддерживать непрерывно, подавая в Р необходимое кол-во кислорода, определяя избыток его в отходящих газах и регулируя поступление пылевидного катализатора в Р таким образом, чтобы полностью использовать избыточный кислород. Кроме того, замеряется т-ра в Р и регулируется поступление в него теплоносителя. Применяемая для указанных целей аппаратура не указывается. Приведены схемы реактора и Р. В. Щекин

**6М364. Аппарат для смешения и гомогенизации, пригодный для получения водо-масляных эмульсий.** Flottmann Friedrich Heinrich, Heinrich Otho. Vorrichtung zum Mischen und Homogenisieren, insbesondere zur Herstellung von Öl-Wasser-Emulsionen. [Ingenieurbüro Friedrich Heinrich Flottmann]. Пат. ФРГ 1058977, 10.12.59.—Аппарат для смешения и гомогенизации, использующий принцип инжектора. В. Щекин

---

**См. также:** Происхождение нефти и природных газов 6Г95, 6Г96, 6Г97. Природные газы 6Б461, 4Б465, 6Б466, 6Б508, 6А41. Нефтехим. синтез 6Л3. Крекинг каталитич. 6Б565, 6Б566. Нефтезаводское оборудование 6И35, 6И36, 6И37, 6И49, 6И63, 6И85, КИП 6И96. Коррозия 6И167, 6И256. Сточные воды нефтеперерабат. з-дов 6И258, 6И291, 6И292. Техника безопасности 6И353, 6И354, 6И356, 6И359, 6И365, 6И373. Методы анализа и испытания нефтей и нефтепродуктов 6Д200, 6Б525, 6Б532, 6Б533, 6Б250.

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ
## VIII

Рефераты 6Н1—6Н523 № 6 25 марта 1961 г.


## Н. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ, ЖИРОВ, МОЮЩИХ СРЕДСТВ, ФЛОТОРЕАГЕНТОВ И ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

### ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *Б. А. Николаев, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

6Н1. **Консервирование некоторых пищевых продуктов антибиотиками.** Montefredine Antonio. Conservazione degli alimenti con antibiotici, «Boll. lab. chim. provinc.», 1960, **11**, № 2, 205—215 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Приведены результаты опытов по консервированию рыбы и птицы препаратами антибиотиков на основе хлортетрациклина, окситетрациклина и тетрациклина. Отмечено изменение остаточного кол-ва антибиотика в зависимости от условий опытов.

По резюме автора

6Н2. **Разрушение витамина С и предупреждение его потерь в производстве пищевых продуктов, в особенности при применении новых методов консервирования.** III. Balla Ferenc, Kiszel Józsefné. A C—vitamin bomlása és a bomlás meggátlása élelmiszerek gyártásánál, különös tekintettel az új tartósítási eljárásokra. III. «Élelm. ipar», 1960, **14**, № 4, 100—107 (венг.; рез. русск., нем., англ.).—Исследовали изменения содержания аскорбиновой к-ты (I) в продуктах (ВНР) с высоким ее содержанием под влиянием ионизирующих излучений и УФ- и ИК-лучей. При практикуемых дозах γ-лучей не наблюдается значительного разрушения I, если предварительно инактивированы ферменты. Однако под влиянием ионизирующих излучений соотношение кол-в I и дегидро-I меняется в пользу последней. УФ-лучи, даже при максим. дозе, не вызывают значительного разрушения I. Замечено защитное действие акцепторов и коллоидов. Сушка ИК-лучами более благоприятна в отношении сохранения I, чем обычные способы сушки. Часть II см. РЖХим, 1960, № 18, 75166.

Из резюме авторов

6Н3. **Быстрая подготовка и надлежащее охлаждение необходимы для обеспечения наилучшего качества продуктов.** Watson E. L. Prompt handling plus proper cooling for better quality. «Canad. Food Inds», 1960, **31**, № 6, 33—35 (англ.).—Должные условия хранения овощей перед консервированием и замораживанием позволят улучшить качество продуктов и уменьшат потери от плесневения.

Э. Барская

6Н4. **Общая функциональная зависимость между энтальпией, содержанием влаги и температурой при замораживании пищевых продуктов.** Фикин А. Г. Обща функционална зависимост между енталпията, влагосъдържанието и температурата при замразяване на хранителните продукти. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст — Пловдив, 1960, **74**, 217—229 (болг.; рез. русск., франц.). — Выведена общая функциональная зависимость между изменением энтальпии ($\Delta i$ — в *ккал/кг*), содержанием влаги в продукте ($\varphi$ — в *кг/кг*) и т-рой $t_н$ — начальная т-ра, $t_{зам.}$ — т-ра замерзания, $t_к$ — конечная т-ра), выражаемая следующей ф-лой:

$$\Delta i = (0{,}67\,\varphi + 0{,}33)\,(t_н + t_{зам}) + (53{,}8\,\varphi - 3{,}13)\,(t_к - t_{зам})^{(0{,}046/\varphi + 0{,}122)}\ ккал/кг.$$

Во время отдельных фаз процесса: охлаждение, замораживание и домораживание, а также во время дефростанции — зависимость между этими 3 параметрами выражается: а) при охлаждении в температурном интервале выше точки замерзания продукта от $t_1$ до $t_2$: $\Delta i = (0{,}67\,\varphi + 0{,}33)\,(t_1 - t_2)$ *ккал/кг*; б) при замораживании с начальной т-рой, равной т-ре замерзания:

$$\Delta i = (53{,}8\,\varphi - 3{,}13)\,(t_к - t_{зам})^{(0{,}046/\varphi + 0{,}122)}\ ккал/кг;$$

в) при домораживании — в температурном интервале ниже точки замерзания продукта, от $t_к'$ до $t_к''$:

$$\Delta i = (53{,}8\,\varphi - 3{,}13)\,[(t_к'' - t_{зам})^{(0{,}046/\varphi + 0{,}122)} - (t_к' - t_{кр})^{(0{,}046/\varphi + 0{,}122)}]\ ккал/кг.$$

Можно вычислить с большой точностью расход холода при замораживании пищевых продуктов. Полученные результаты для каждого конкретного случая вполне совпадают с эксперим. данными.

Резюме автора

6Н5. **Перспективы применения жидкого азота для замораживания пищевых продуктов.** Sherwood Peter W. Liquid nitrogen for tomorrow's frozen foods? «Food Manufacture», 1960, **35**, № 10, 430—431, 434 (англ.).—Технические возможности применения жидкого азота для замораживания пищевых продуктов подтверждены опытами с разнообразными продуктами и не вызывают сомнений. Спорна экономичность его применения в сравнении с другими методами замораживания: подлежат уточнению также вопросы теплоизоляции замороженных жидким азотом продуктов при их транспортировании.

С. Светов

6Н6. **Визуальный индикатор температуры замороженных продуктов.** Nicol D. L. A visual indicator of

the temperature of frozen food. «Chemistry and Industry», 1960, № 41, 1261—1262 (англ.).—Для определения фактич. максим. минусовой т-ры хранения продуктов разработан маленький удобный индикатор. В стеклянную пробирку наливаются два водно-гликолевых р-ра солей, разделенные посредине пробирки небольшим слоем неводн. не смешивающейся с ними жидкости с определенной т-рой замерзания. Оба водн. р-ра порознь бесцветны или почти бесцветны, а при смешивании дают яркоокрашенный осадок. В качестве р-ров рекомендованы: 1%-ный р-р сульфата никеля и 0,5%-ный р-р диметилглиоксима — красный осадок; 1%-ный р-р уксуснокислого свинца и 1%-ный р-р йодистого калия — желтый осадок; 1%-ный р-р $CuSO_4$ и 0,5%-ный р-р бензоин-α-оксима — зеленый осадок, 1%-ный р-р азотнокислого кобальта и смесь 0,5%-ных р-ров $Na_2CO_3$ и NaOH — голубой осадок. Для разделительного слоя предложены: метилгексилкетон (т. пл. —21°), *н*-децилацетат (т. пл. —15°), *н*-додекан (т. пл. —12°) и *l*-нонанол (т. пл. —5°). Индикаторы помещаются в футляры из поливинилхлорида и вместе с ними в контейнеры с замороженными пищевыми продуктами. При повышении температуры продукта до точки плавления вещества разделительного слоя и смешивании разделенных им растворов образуется окрашенный осадок.

А. Наместников

**6Н7. Получение белков экстрагированием из листьев растений.** Davys M. N. G., Pirie N. W. Protein from leaves by bulk extraction, «Engineering», 1960, 190, № 4923, 274—275 (англ.).—Описано оборудование для превращения листьев в раздробленную мягкую массу и последующего выпрессовывания из нее сока. Применяя специально сконструированные молотковую дробилку и эксцентриковый пресс, можно извлечь из листьев растений до 75% первоначально содержавшихся в них пищевых белков. Оборудование приспособлено для переработки листьев различной структуры, влажности и т. п.

С. Светов

**6Н8. Ароматы, образующиеся при простом взаимодействии аминокислот с сахаром.** Herz W. J., Shallenberger R. S. Some aromas produced by simple amino acid, sugar reactions, «Food Res.», 1960, 25, № 4, 491—494 (англ.).—При р-циях аминокислот с глюкозой в простой двухфазной системе наблюдается возникновение запахов, причем часть из них приятна. Напр., лейцин, глутамин и треонин, реагируя с глюкозой при 100°, развивают шоколадный аромат, фенилаланин — фиалковый. При изменении т-ры среды изменяется и запах, что дает возможность установить, как аромат может быть изменен или улучшен в процессе обработки продуктов, содержащих аминокислоты. Приведены данные, характеризующие запах при р-ции глюкозы с различными аминокислотами и изменения запаха в зависимости от температуры.

В. Корлякова

**6Н9. Разрушение антиоксидантов в масле при нагревании.** Kajimoto Goroh. «Эйё то сёкурё, J. Japan. Soc. Food and Nutr.», 1960, 13, № 2, 82—86 (японск.; рез. англ.).—Пищевые продукты обжаривали в соевом масле с добавлением антиоксидантов при 170° в течение 5 мин. Установлено, что эффективность антиоксидантов в процессе нагревания постепенно снижается, что указывает на их разрушение. При помощи выделения на колонке с силикагелем (с извлечением этилацетатом) и хроматографии на бумаге показано, что пропилгаллат разрушается за 30 мин., бутилированный оксианизол, гидрохинон и изоамилгаллат — за 60 мин., а бутилированный окситолуол — за 120 мин.

Из резюме автора

**6Н10. Применение морской воды для варки сушеных продуктов.** Harries J. M., Jamieson Marie M., Robertson Jean. Use of sea water for cooking dehydrated food. «Nutrition», 1960, 14, № 3, 119—125 (англ.).—Установлено, что из 12 видов исследованных сушеных продуктов только высушенная после отваривания баранина может быть сварена в 100%-ной морской воде (МВ) без ущерба для вкуса. Применение МВ для варки не влияло на цвет продуктов, за исключением отварной сушеной говядины, и сравнительно мало влияло на мягкость, за исключением сушеного картофеля, который был несколько более твердым при варке с добавлением МВ. Вкус всех продуктов, за исключением баранины, заметно изменялся при варке в неразбавленной МВ, но только вкус капусты значительно ухудшался при варке в смеси дистил. воды и МВ (2 : 1). Установлено, что за исключением сушеной капусты и сушеного картофеля большинство продуктов может быть подвергнуто варке при таком содержании МВ.

Г. Новоселова

**6Н11. Применение хроматографических методов для определения компонентов пищевых продуктов.** Calzolari Claudio, Furlani Anita. Applicazioni dei metodi cromatografici nell'analisi dei prodotti alimentari. «Rassegna chim.», 1960, 12, № 4, 15—26 (итал.).—Обзор хроматографич. методов определения в-в, являющихся естественными компонентами пищевых продуктов и добавленных к ним. Библ. 310 назв.

Г. Н.

**6Н12. Лабораторный и производственный контроль витаминов, минеральных веществ и микроэлементов.** Farrer K. T. H. The laboratory and factory control of vitamins, minerals and trace substances. «Food Technol. Austral.», 1960, 12, № 4, 198, 201, 203, 205 (англ.).—Во избежание потери витаминов в процессе произ-ва пищевых продуктов рекомендовано предупреждать: их чрезмерную убыль при механич. обработке (помол зерна на муку, полировка риса и связанный с этим отход витаминов с отрубями); загрязнение металлами (медь, катализирует окисление витамина С); окисление (сильнее других окисляется витамин С, затем витамин А, а также витамин $B_1$); фотолиз (расщепление витамина $B_2$ молока и зерновых продуктов на свету); термич. распад (высокая т-ра ускоряет окисление витаминов С и А, а также распад витамина $B_2$, фолиевой и никотиновой к-т). Особенно чувствителен к высокой т-ре витамин $B_1$, который встречается в пищевых продуктах в 3 формах: в виде свободного витамина, в виде карбоксилазы (фосфорилированная форма) и связанный с белками. Наиболее термостабильна третья, наименее — вторая формы. Приведена математич. ф-ла для расчета убыли витамина $B_1$ при различных т-рах обработки пищевых продуктов.

В. Гурни

**6Н13. Определение ванилина и этилванилина в пищевых продуктах при помощи хроматографии на бумаге и осциллополярографии.** Woggon H., Köhler U. Die papierchromato-oszillopolarographische Bestimmung von Vanillin und Äthylvanillin in Lebensmitteln. «Ernährungsforschung», 1960, 5, № 4, 402—409 (нем.).—Навеску продукта (5 *г*) помещают в колбу Эрленмейера (с пришлифованной пробкой), заливают 10 *мл* спирта (не содержащего альдегидов) и выдерживают 30 мин. при 45°. Колбу встряхивают (не открывая) и, после охлаждения, часть р-ра декантируют и при помощи микропипетки наносят на бумагу. В качестве подвижного р-рителя применяют смесь изобутанол-аммиак (10 : 6). $R_f$ ванилина 0,33—0,40, этилванилина 0,51—0,58 (в УФ-свете). Участки хроматограммы, соответствующие пятнам определяемых в-в, обрабатывают 25 *мл* р-ра хлоргидрата семикарбазида (55,6 *г* в 500 *мл* воды, 100 *мл* 1 н. HCl и воды до 1000 *мл*). 10 *мл* элюата помещают в ячейку поляроскопа Р 576 и проводят измерения, пользуясь калибровочной кривой.

Г. Новоселова

**6Н14. Методы полярографии и их применение для анализа пищевых продуктов.** Woggon H. Methoden der Polarographie und ihre Anwendung in der Lebensmittelanalytik. «Ernährungsforschung», 1960, 5, № 2, 119—123 (нем.).—Рассмотрены принцип полярографии и практич. применение ее для анализа пищевых продуктов. Полярографич. методом определяют: Sn в кон-

сервах и томатопродуктах; Fe в мясных продуктах в присутствии фосфатов; Cu в томатопродуктах, Cu и Fe (при совместном присутствии) в патоке; Cu, Zn, Sn, Pb совместно с Fe в кондитерских изделиях; сахарин в ряде пищевых продуктов, нитробензол в эфирном масле горького миндаля; проверяют натуральность пчелиного меда, чистоту сахара-рафинада, устанавливают происхождение пищевого уксуса (получение методом брожения или из синтетич. уксусной к-ты); определяют пектин, витамины $B_1$ и $B_2$ в пищевых продуктах, никотиновую к-ту — в биологич. материале, витамины $B_{12}$, E, K, фолиевую к-ту и провитамин А — в фармацевтич. препаратах, определяют витамин С в плодоовощных продуктах (наблюдаются затруднения в случае картофеля и репы). Использование полярографии сыграло положительную роль в разрешении ряда проблем: порча жиров и действие анти- и прооксидантов; установление пероксидных связей в молекулах жиров. Успешно применена комбинация хроматографии на бумаге (разделение) и полярографии (микроанализ) для определения абс. кол-в жирных к-т в жирах и осциллографич. полярография — для определения ванилина и бурбонала в ванильном сахаре. Библ. 22 назв. В. Гурни

**6Н15. Весовой метод определения формальдегида и гексаметилентетрамина в пищевых продуктах с помощью димедона.** S l u s a n s h i H. Zur gravimetrischen Bestimmung des Formaldehyds und Hexamethylentetramins mit Dimedon. «Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch.», 1960, **112**, № 5, 390—391 (нем.).—Метод колич. определения HCOH с помощью димедона (5,5-диметилциклогексан-1,3-дион), предложенный Spencer Henshall (см. РЖХим, 1955, № 12, 24026), по существу является модификацией метода, разработанного (Ionescu M. V., Bodea C. Bull. Soc. chim. France, 1930, **4**, **47**, 1408). Оба эти метода имеют тот недостаток, что рекомендуют слишком высокую т-ру для высушивания осадка формальдимедона (105—115°). Довести при этой т-ре осадок до постоянного веса не представляется возможным, так как он сублимируется при 103°. Точные результаты определения получают лишь при высушивании осадка при $\leqslant 100°$, для чего используют вакуумсушильный аппарат. В. Гурни

**6Н16. Экспресс-метод определения содержания металлов в пищевых продуктах с помощью комплексообразующих веществ. II. Определение содержания свинца.** S p a n y á r P á l, K e v e i J á n o s n é. Gyors. eljárások fémek meghatározására élelmiszerékben komplexképző anyagokkal. II. Olomtartalom maghatározása. «Élelmiszervizsg. közl.», 1960, **6**, № 1-2, 4—11 (венг.; рез. русск., нем., англ., франц.).—Разработан метод определения свинца, основанный на фотометрич. определении окраски, получаемой при образовании комплексного соединения свинца с дитизоном (при избытке дитизона). Определено кол-во свинца в 10 продуктах, содержащих его 0—20 γ. Ошибка 1 γ. Возможно визуальное определение. Часть I см. РЖХим, 1960, № 24, 98527. Из резюме авторов

**6Н17. Резазуриновая проба, как показатель бактериологического качества замороженных пищевых продуктов.** K e r e l u k K a r l, G u n d e r s o n M. F. Resazurin reduction test as an index of the bacteriological quality of frozen foods. «J. Milk and Food Technol.», 1959, **22**, № 10, 299—303 (англ.).—Проведены определения бактериальной обсемененности 123 замороженных продуктов чашечным методом и резазуриновой пробой (РП). Полученные результаты показывают, что на основании общего кол-ва бактерий и показаний РП продукты могут быть разделены на 4 класса: 1-й класс — продукты с бактериальной обсемененностью до 10 000 бактерий в 1 *г* и с временем РП 8 час. и более; 2-й класс — 10 000—100 000 бактерий в 1 *г* и с временем РП 6—8 час.; 3-й класс — 100 000—1 000 000 в 1 *г* и временем РП 3—6 час.; 4-й класс — 1 000 000—500 000 000 бактерий в 1 *г* и временем РП < 3 час. В. Богданов

**6Н18. Различное восприятие вкуса бензоата натрия.** P e r y a m D a v i d R. The variable taste perception of sodium benzoate. «Food Technol.», 1960, **14**, № 8, 383—386 (англ.).—Для исследования отмеченного в последнее время явления «вкусовой слепоты» в отношении вкуса бензоата натрия (I) проведены органолептич. испытания вкуса его р-ров. Установлено, что вкусовые р-ции дегустаторов среди других причин обусловливаются и конц-ией р-ров. Результаты не объясняют вариаций во вкусовых ощущениях при испытаниях I: по-видимому, разнообразие их зависит от многих причин и нельзя сводить их только к физиологич. особенностям дегустаторов. С. Светов

**6Н19. Натуральность пищевых продуктов и научные и технологические достижения.** L a R o t o n d a C a r l o. La genuinità degli alimenti rispetto al progresso della scienza e della tecnica. «Ind. conserve», 1960, **35**, № 2, 95—103 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Рассмотрена проблема вредности для человеческого организма пищевых продуктов, содержащих остатки пестицидов (использованных для борьбы с вредителями растений) и в-в, добавляемых к пищевым продуктам в процессе их произ-ва (консервантов, антибиотиков, синтетич. красителей, сладких в-в, антиоксидантов, эмульгаторов, загустителей и др.). Указано, что пища должна состоять только из одних натуральных продуктов и в последние нельзя вносить извне дополнительные хим. вещества. В. Гурни

**6Н20. Современные данные о составе пищевых продуктов. II. Аминокислотный состав и биологическая ценность белков некоторых пищевых продуктов Венгрии.** L i n d n e r K a r o l y, J ą s c h i k S a n d o r, K o r p á c z y I s t v á n. Élelmiszereink összetételének legújabl adatai. II. Egyes hazai elelmişzerfeherjek aminosav, összetétele és biológiai értékelese. II. «Elelmiszerwizsg. közl.», 1960, **6**, № 3, 59—67 (венг.; рез. русск., нем., франц., англ.).—При оценке методом Oser'a (J. Amer. Diet. Assoc., 1951, **27**, 396) наибольшей признана пищевая ценность казеина, белков картофеля, мяса карпа, каштанов, сои, мака, семян подсолнечника (расположены в порядке снижения пищевой ценности). Наименьшей пищевой ценностью обладают белки арахиса, лупина и пшеницы, которые необходимо смешивать с белками, имеющими лучший аминокислотный состав. Часть 1 см. РЖХим, 1960, № 24, 98536. Из резюме авторов

**6Н21. Пищевые продукты и радиоактивные осадки.** S h e w f e l t A. L. Food and fallout: implications for food processing and storage. «Agric. Inst. Rev.», 1960, **15**, № 3, 13—16 (англ.).—В результате выпадения радиоактивных осадков пищевые продукты загрязняются $Sr^{90}$ и $Cs^{137}$. Разработаны методы защиты людей в случае ядерной войны, но предложено мало мер для защиты продуктов питания. Необходимы: изучение методов определения кол-ва $Sr^{90}$ и путей его попадания в различные пищевые продукты, разработка методов обработки и удобрения почвы, которые могли бы ограничивать повышение содержания $Sr^{90}$; исследование влияния различных диет на содержание радиоактивных в-в в человеческом организме; выяснение различий между отдельными растениями и животными по проницаемости для $Sr^{90}$, разработка способов произ-ва пищевых продуктов с низким содержанием радиоактивных в-в и методов поверхностной очистки продуктов от радиоактивных загрязнений. Э. Барская

**6Н22. Окисление жиров в модельных системах, соответствующих сушеным пищевым продуктам.** B i s h o v S. J., H e n i c k A. S., K o c h R. B. Oxidation of fat in model systems related to dehydrated foods. «Food Res.», 1960, **25**, № 2, 174—182 (англ.).—Высушенные жировые эмульсии (ЖЭ), распределенные в инертном

материале — карбоксиметилцеллюлозе, были применены для оценки роли белков, фосфолипидов и соединений, содержащих железо, в окислении жиров при повышенной т-ре. Установлено, что фосфолипиды в кол-ве 0,5—5,0% от сухого веса жира предотвращают окисление. ЖЭ, содержащие белок, более стойки, чем ЖЭ без белка. Каталитич. действие гемоглобина приводит к быстрому окислению (в течение нескольких минут) ЖЭ, высушенных при 85°. В присутствии порфиринов окисление идет быстрее в высушенных системах, чем в жидких. $Fe_2(C_6H_5O_7)_2$ в сравнении с порфиринами в очень малой степени усиливает окисление. Фосфолипиды, являющиеся естественными компонентами пищевых продуктов, в отдельности или в сочетании с белками, заметно тормозят окисление высушенных ЖЭ, содержащих порфирины, а фенольные антиоксиданты, бутилированный оксианизол и нордигидрогваяретовая к-та, в конц-ии до 0,03% от сухого веса жира, мало эффективны. Из резюме авторов

**6Н23. Личинки пчел, как пищевой продукт.** Hocking B., Matsumura F. Bee brood as food. «Bee World», 1960, **41**, № 5, 113—120 (англ.).—Изложены соображения об экономич. целесообразности использования в качестве пищевого продукта личинок пчел, ежегодно умерщвляемых осенью (напр., в Канаде в кол-ве ~130 *т*). Они содержат до 18% белка и витаминов А и Д соответственно 119 и 7000 м. е. в 1 *г*. Описаны возможные способы удаления их из сот и обработки для получения готового к потреблению продукта. Специально организованная дегустация различным образом приготовленных из них пищевых продуктов показала, что первоначальное отвращение к потреблению таких продуктов может быть довольно легко преодолено, и органолептич. оценка некоторых из таких продуктов оказалась высокой. С. Светов

**6Н24. Опасность попадания болезнетворных микроорганизмов на предприятия пищевой промышленности.** Ruys A. Charlotte. De gevaren van ziekteverwekkende micro-organismen in levensmiddelenbedrijven. «Conserva», 1960, **9**, № 2, 28—33. Discuss., 33 (гол.).—Рассмотрена возможность попадания и распространения болезнетворных микроорганизмов и меры их предупреждения при переработке пищевых продуктов. **К. Герцфельд**

**6Н25. Уход за машинами и содержание в чистоте здания на предприятиях пищевой промышленности.** Podbrežnik Fran. Neki problemi održavanja mašinske i građevinske opreme u prehranbenoj industriji. «Tehnika», 1960, **15**, № 7: «Prehran. ind.», **14**, № 7, 108—112 (сербо-хорв.; рез. нем.)

**6Н26. Санитарно-гигиенические соображения при проектировании пищевых предприятий.** Johnson W. Blois. Hygienic considerations in food plant design. «Chemistry and Industry», 1960, № 39, 1203—1205 (англ.).—Современные механизированные пищевые предприятия с большой производительностью и автоматич. контролем вызывают затруднения при их проектировании с точки зрения санитарного обслуживания. Представлены соображения, обеспечивающие чистоту аппаратуры и санитарное состояние предприятия. Описаны преимущества автоматич. мойки оборудования на месте без демонтажа. Дан цикл операций мойки оборудования детергентами с последующей обработкой стерилизующими средствами. Рассмотрены системы трубопроводов для моющих и стерилизующих средств и спец. устройство, предотвращающее смешивание продукта с детергентом. Автоматич. чистка аппаратуры может быть приспособлена к существующей производственной линии, но еще лучше, когда они проектируются вместе. Г. Павлова

**6Н27. Роторный полуавтоматический блочноплиточный агрегат для замораживания пищевых продуктов.** Ниточкин А., Меленицкий С. «Сб. докл. от СССР на Моск. конференции Междунар. ин-та холода». М., 1959, 179—184.—Приведено описание устройства и технич. характеристика роторного блочно-морозильного полуавтоматич. агрегата для замораживания блоков пищевых продуктов и удаления их из агрегата без оттаивания. Производительность агрегата до 20 *т* замороженных блоков в сутки; единовременная емк. 102 блока. Приведены также схемы устройства агрегата, клинкового механизма разгрузочного устройства и устройства для фиксации замороженного блока. Г. Джилавдарова

**6Н28. Частичная автоматизация процесса стерилизации консервов в стеклянной таре с водяным противодавлением.** Быстров В. П. «Консервн. и овощесуш. пром-сть», 1960, № 8, 24—25.—Описана схема автоматич. установки для стерилизации плодоовощных консервов в стеклянной таре с водяным противодавлением, предложенная трестом «Оргпроекттехмонтаж». Применен прибор ПРС (программный регулятор стерилизации), дополненный 2 блокирующими соплами и выключателем сигнализации с перенастройкой в реле времени блокирующего механизма сопла продувки. Установка обеспечивает медленный подъем противодавления при повышении т-ры во время нагрева и медленное понижение противодавления при охлаждении продукции; при этом устраняется нарушение рельефа крышек стерилизуемых банок. С 1959 г. по данной схеме работают установки на ф-ке Ленгорплодовоща (Ленинград), с 1960 г.— на Кобринском з-де (БССР). В. Гурин

**6Н29. Оборудование для внутризаводского транспорта.** Slade Frank H. Handling equipment. «Food Process. and Packag.», 1960, **29**, № 348, 336—339 (англ.).—Изложены экономич. преимущества механизации внутризаводского транспорта и общие соображения о выборе наиболее удовлетворительной системы перемещения грузов на предприятиях пищевой пром-сти. Приведены практич. указания по установке, обслуживанию и безопасности работы транспортных устройств и расчеты для определения потребных мощностей и тяговых усилий. С. Светов

**6Н30. Содержание тиамина (витамина $B_1$) в итальянских сортах пшеницы.** Filajdić Mirko, Mikuličić Višnja. Prilog odredivanju sadržaja tiamina u talijanskim sortama pšenice. «Kemija u industriji», 1960, **9**, № 3, 57—58 (сербо-хорв.; рез. англ., нем.).—Проведено определение в 11 сортах пшеницы урожая 1958 г. тиохромовым методом. Значения, полученные из трех параллельных анализов, изменяются в пределах от 0,399 до 0,547 *мг* тиамина в 100 *г* пшеницы с влажностью 12%. Среднее значение 0,470 *мг*. Из резюме авторов

**6Н31. Автоматизированная линия послеуборочной обработки зерна и его хранение.** Новак М., Заруба И. «Междунар. с.-х. ж.», 1960, № 4, 104—110.—Приведено описание современной технологии послеуборочной обработки зерна и анализ ее недостатков. Описана новая технология пневмоочистки, воздушной сушки в силосах и последующего хранения с применением автоматич. регулирования т-ры зерна и влажности воздуха. Приведены результаты опытов досушки зерна в зернохранилищах, расход энергии и стоимость обработки на 1 *т*, пониженная на 10% сравнительно с существующими способами. Б. Н.

**6Н32. Определение оптимального режима пневмогазовой сушилки с ациклирующим (переменным) режимом.** Любошиц И. Л. «Инж.-физ. ж.», 1960, **3**, № 9, 91—98 (рез. англ.).—Изучается оптимальный режим сушки зерна в условиях последовательного нагрева — охлаждения. В частности, рассматриваются вопросы: зависимость коэф. нагрева от т-ры напора, выбор числа проходов зерна по сушильной системе (равный 3—4), уд. расход тепла, объем зоны промежуточного охлаждения, сопротивление сушильной трубы. В таблице приведены результаты расчета зерносушил-

ки для различных т-р сушильного агента и определенных данных (производительности и др.). Приводятся преимущества данной конструкции, сравнительно с шахтными сушилками, заключающиеся в лучшем качестве зерна, возможности использования более высоких т-р теплоносителя, снижения расхода тепла и энергии, уменьшении высоты трубы и ее диаметра. Б. Н.

**6Н33. Исследование влияния сероуглерода на технологические качества риса.** Радоев А., Шикренов Д. Изследване влиянието на серовъглерода върху технологическите качества на ориза. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст — Пловдив», 1960, 7, 435—441 (болг.; рез. русск., франц.).—Опытной фумигацией $CS_2$ конц-ией 100, 200, 250, 300 и 800 *г/м³* риса влажностью 13,7% в течение 72 час. установлена непригодность $CS_2$ для применения в качестве фумиганта. Под действием $CS_2$ погибали все вредители, но зерна риса приобретали желто-зеленую окраску. В условиях повышенной влажности (20,3%) наблюдалось усиление окраски, растрескивание, ломкость и набухание зерен риса. Г. Джилавдарова

**6Н34. Проблемы автоматизации в области переработки зерна.** Reński Antoni. Współczesne problemy automatyzacji w przetwórstwie zbożowym. «Przegl. zboż.-młynarski», 1960, 4, № 7, Biul. inform. Centr. Lab. technol. przetw. i przechowaln. zbóż w Warszawie, № 3, 51—55 (польск.; рез. русск., нем., франц.).—Соображения о возможности автоматизации процессов хранения зерна в настоящее время и перспективах автоматизации процессов переработки зерна в Польше на 15—20 лет. Г. Д.

**6Н35. Дополнение к определению фосфора, железа и меди в итальянских сортах пшеницы.** Filajdić Mirko, Desaty Darko. Prilog određivanju sadržaja fosfora, željeza i bakra u talijanskim sortama pšenice. «Kemija u industriji», 1960, 9, № 4, 83—86 (сербо-хорв.; рез. англ., нем.).—Приведен краткий обзор аналитич. методов определения фосфора, железа и меди в пшенице и рабочий метод, испытанный на итальянских сортах. Статистич. обработка полученных результатов позволяет определить точность этих методов. По резюме авторов

**6Н36. Исследование работы пневматической сортировки центробежного типа при обработке продуктов с II и III драных систем.** Федотов Н. Г. «Тр. Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки», 1959 (1960), вып. 37, 145—183.—Приведена схема установки для испытания и конструкция сортировки ЦСП-Л1. Проведенным исследованием установлено, что работа ЦСП ухудшается по мере роста извлечения (кол-ва продукта в % прохода через сита определенного номера), и кол-ва продукта, поступающего в машину. Качество работы ЦСП улучшается увеличением входной скорости воздуха. Показано, что применение ЦСП заменяет работу $^1/_3$ сходовых сит и позволяет целесообразнее использовать просеивающую поверхность рассевов. 7 табл. Библ. 6 назв. Б. Н.

**6Н37. Об установлении поврежденности хлебных злаков при высушивании.** Staudt E. Zur Feststellung von Hitzeschäden bei der Trocknung von Brotgetreide. «Mühle», 1960, 97, № 1, 2 (нем.).—Дискуссия по поводу возможности применения метода с применением тетразола для установления поврежденности зерна при сушке. По мнению автора, в опытах Вейта (см. РЖХим, 1961, 1Н20) не было получено положительных результатов вследствие того, что методика проверялась на зерне, которое сушилось в условиях, отличающихся от обычных производственных, а именно при малой исходной влажности зерна (12—14%) и слишком быстром испарении влаги при сушке. Спец. опыты по сушке влажного зерна (19%) в условиях быстрой отдачи влаги показали, что в первом случае свойства зерна изменяются мало. Нагрев же влажного зерна в закрытом сосуде резко изменяет его показатели, определяемые с тетразолом. Н. Смолина

**6Н38. О высокой электропроводности сухого зерна.** Суворов С. С. «Тр. Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки», 1959 (1960), вып. 37, 31—40.—Проведены исследования зависимостей электрич. сопротивления *R* массы зерна в виде брикета конц-ией 1,324 *г/см³* от т-ры и влажности четырех типов пшениц. Найдена величина температурного коэф. в ф-ле зависимости лог. электропроводности зерновой массы от влагосодержания и т-ры. Показано, что величина коэф. имеет обратную зависимость от влагосодержания зерновой массы. Приведена электрич. схема измерений сопротивлений брикета зерна. Рассмотрены характерные условия проводимости зерна пшеницы: появления максимума *R*, *R*, равного 1 *ом*, появления бесконечно малого сопротивления. Б. Н.

**6Н39. Влияние влажности на твердость зерна пшеницы.** Duma Zdzisław. Wpływ wilgotności na twardość ziarna pszenicy. «Przegl. zboż.-młynarski», 1960, 4, № 7, 196—197 (польск.).—Приведена графич. зависимость твердости (в единицах Брабендера) от влажности пшениц Аргентины, Канады, Германии. Приведены также две серии исследований изменений твердости отечественного и импортного зерна при его измельчении в зависимости от влажности. Максим. твердость установлена при 11—12% влажности зерна. Миним.— при влажности 15,5—16,1%. Дальнейшее повышение влажности незначительно увеличивало усилия измельчения зерна. Т. Будкевич

**6Н40. Изменение химического состава африканского риса в процессе его обработки.** Toury J., Busson F., Lunven P., Lanza J., Carbiener R. Variations dans la composition chimique d'un riz africain au cours de l'usinage. «Ann. nutr. et aliment.», 1960, 14, № 3, mém. origin., 219—224 (франц.).—Изучался хим. состав африканского риса Bintoubala до и после обрушивания и на отдельных стадиях обработки крупы на конусных шлифовальных машинах. Установлено, что в процессе обработки снижается кол-во минер. в-в (8,5% необрушенный рис, 7,13% — крупа после 3 конуса), при этом кол-во Ca падает незначительно (в *мг* на 100 *г*) с 11,0 (рис-сырец) до 8,6 (крупа после 3 конуса), кол-во P резко снижается с 249 до 76 (соответственно). В процессе обработки на 1—3 конусах снижается кол-во витамина $B_1$ (тиамина), белков (8,56—7,13%) и жиров (0,61—0,13%) и возрастает кол-во крахмала с 90,20 до 92,4%. Показано, что процентный состав отдельных (18) аминокислот при обработке риса почти не изменяется. В. Гурни

**6Н41. Оценка крахмальных зерен риса по отношению к нагреванию в воде.** Little Ruby R., Hilder Grace B. Differential response of rice starch granules to heating in water at 62° C. «Cereal Chem.», 1960, 37, № 4, 456—463 (англ.).—Предложен способ оценки развариваемости риса (образования связной массы рисовой каши) по визуальной характеристике крахмальных зерен, прогревавшихся в воде при 62° в течение 30 мин. Суспензия крахмальных зерен после прогревания исследовалась в фазоконтрастном микроскопе. По результатам наблюдения эти зерна разделялись на 4 категории, в зависимости от степени их изменения. К 1-й категории относились зерна, не изменившиеся по размеру, в основной своей массе просвечивающие, часто с небольшим потемнением в центре; зерна четвертой категории были сильно увеличены (увеличение диаметра до 4-кратного), форма их была неправильна, они мало просвечивали, а некоторые были совсем темные. Остальные зерна относились ко 2-й и 3-й категориям, в зависимости от степени изменений. Степень изменений выражалась численно путем статистич. обработки. Показано, что развариваемость риса обратно пропорциональна степени изменений, наблюдаемой визуально. Коэф. корреляции равен —0,76. С. П.

**6H42. Материалы для гигиенической оценки пищевых продуктов, зараженных амбарными клещами. V. Химические исследования пшеничной и ржаной муки, пораженной амбарными клещами. III.** Młodecki Henryk. Materiały do oceny higienicznej artykułów żywności porażonych roztoczami magazynowymi. V. Badania chemiczne mąki pszennej i żytniej porażonej przez roztocze magazynowe. III. «Roczn. Państw. zakł. hig.», 1960, **11**, № 1, 1—21 (польск.; рез. русск., англ.).—Исследование содержания воды, белка, жира, растворимых углеводов, целлюлозы и золы, кальция, фосфора, железа, тиамина, рибофлавина, никотиновой к-ты в десяти типах муки и четырех типах отрубей одного образца ржи. 7 табл. 3 рис. Библ. 36 назв. Часть IV см. РЖХим, 1961, 3Н23. Б. Н.

**6H43. Влияние излишнего измельчения на качество муки.** Atkinson F. M., Fuehrer Fred. Effects of overgrinding on flour characteristics. «Baker's Digest», 1960, **34**, № 3, 49, 51—52, 80—81 (англ.).—Приводятся результаты многолетних исследований по определению влияния излишнего измельчения и распределения размеров частиц муки (при промышленных и спец. помолах) на ее хлебопекарное достоинство. Установлено, что для каждой пшеницы имеется оптимум степени измельчения, независимо от применяемых методов — ударного измельчения зерна, истирания или стандартного вальцового помола. Опыты оценки качества хлеба лабор. и промышленных выпечек по 10-балльной шкале показали, что хлеб плохого качества, непригодный к употреблению, из муки чрезмерного размола имел от 7 баллов до 0. Описываются основные характеристики муки и хлеба, изменяющиеся в зависимости от степени размола и измельчения, определяемые хлебопекарным испытанием и с помощью различных показателей и приборов, как-то: объем хлеба, структура мякиша, р-ция муки на добавки $KBrO_3$, качество клейковины, длительность замеса теста и брожения, устойчивость теста, газообразующая, амилолитич. водопоглотительная способности. Указывается, что наилучшим способом определения качества муки является лабор. выпечка. Отмечаются ряд факторов, способствующих чрезмерному измельчению зерна при помоле, и методы их устранения. В. Базарнова

**6H44. Определение цвета муки.** Schmieder Die Farbwertmessung von Mehlen. Ergänzung von Tschiersch. «Mühle», 1959, **96**, № 52-53, 713—714 (нем.).—Для определения цвета муки предложено использовать колориметр Ланге, модель VI дает лучшие результаты. Для усиления освещения рекомендована лампа автомобильных фар. Для измерения цвета приготовляют суспензии муки с водой. Прибор регулируют с помощью эталона. При определении цвета муки отсчет ведут по гальванометру. Метод удобен для определения чистоты муки и при установлении цвета, обусловленного крупнотой помола (определение можно вести и с сухой пробой). См. также РЖХим, 1961, 1Н32. Н. Смолина

**6H45. Практический метод измерения размера частиц муки.** Croteau J. L. A practical method of measuring flour particle size. «Milling Product.», 1960, **25**, № 5, 1, 10, 12, 18 (англ.).—В связи с распространением в последнее время аэросепарирования муки, приводится краткое изложение методов анализа ее частиц (Ч), основанных на: а) измерении размеров и подсчете кол-ва Ч в различных фракциях с помощью микроскопа; б) определении веса или объема Ч в различных фракциях седиментационными методами; в) определении уд. (на единицу веса или объема Ч) поверхности — устанавливаемой измерением кол-в в-ва, абсорбированного из р-ра, абсорбированного при низких т-рах газа или измерением теплоты абсорбции, выделяемой известным кол-вом Ч. Размер Ч влияет на уд. поверхность и проницаемость слоя Ч. Описывается прибор Фишера, калиброванный для определения поверхности Ч среднего диаметра при продувании воздуха через трубку, содержащую испытуемый образец. Скорость протекания воздуха зависит от среднего размера Ч и давления воздуха, протекшего через образец. Скорость устанавливается в течение ~2 мин. По величине давления в соответствующей таблице определяется значение величины поверхности среднего диаметра образца. Прибор рекомендуется для предварительной оценки продуктов помола, имеющих обычно характеристики распределения Ч по размерам, и в качестве дополнительного к сложным методам исследования. Приводятся графики распределения Ч муки по данным различных методов и схема прибора Фишера. Библ. 13 назв. В. Базарнова

**6H46. Фракционирование муки из озимой мягкой низкоклейковинной пшеницы путем аэросепарирования.** Gracza Rezsoe. The subsievesize fractions of a soft wheat flour produced by air classification. «Cereal Chem.», 1959, 36, № 6, 465—487 (англ.).—Фракционирование муки 56,2% выхода с содержанием белка 7,8% осуществлялось в промышленной установке на 7 фракций. В каждой проводилось определение содержания белка, влажности, золы, тиамина, жира, диастатич. активности, также контролировали величину pH, степень поглощения щел. воды, уд. вес и цветность муки. Сделаны микрофотографии частиц белка и зерен крахмала. Содержание белка в выделенных фракциях с самым небольшим размером частицы составило 22,2%, во фракциях среднего размера до 2,5%. По мере увеличения содержания белка во фракциях повышались зольность, дистатич. активность, способность поглощать щелочь, вязкость, содержание жира и тиамина; понижались уд. вес, насыпной вес, pH. Водопоглотительная способность и механич. свойства теста, определяемые на фаринографе и экстенсографе, также увеличивались. Показано, что отдельные фракции отличаются между собой по аэро- и гидродинамич. свойствам, зависящим от размера, формы и плотности частиц. Р. Токарева

**6H47. О шероховатости макаронных изделий.** Калугина В. П. «Хлебопек. и кондитерск. пром-сть», **1960**, **10**, 39—40.—Отмечается значение внешнего вида и состояния поверхности макаронных изделий при оценке их качества. Приводятся данные измерений шероховатости объективными методами при помощи микроскопа МИР-1 с винтовым окулярным микрометром и часовым проектором, позволившие классифицировать макаронные изделия на пять групп по высоте неровностей в микронах. Установлено, что гладкую поверхность дают матрицы со вставками из полиэтилена и фторопласта, слабошероховатую — бронзовые, хорошо обработанные матрицы. Б. Н.

**6H48. Микрофлора сухих хлебопекарных дрожжей. I. Грибы-сахаромицеты.** Бешков М. Н., Попова В. С., Купенов Л. Микрофлора на сухата хлебна мая. I. Захаромицетни гъбички. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст — Пловдив», 1960, **7**, 271—293 (болг.; рез. русск., франц.).—Исследовано 180 штаммов дрожжей рода *Saccharomyces*, выделенных из 221 пробы сухих хлебных заквасок, приготовляемых и используемых населением. Установлено, что из них 95 штаммов принадлежит к виду *Sacch. steineri*, 57 к *Sacch. uvarum*, 17 к *Sacch. cerevisiae*, 10 к *Sacch. chodati* и 1 к *Sacch. prostoserdowi*. В связи с широким распространением первых двух и четвертого перечисленных видов поставлен вопрос об использовании их в хлебопекарном произв-ве. Библ. 28 назв. Из резюме авторов

**6H49. Производство сухих хлебопекарных дрожжей.** Тодорова Н. Производство на суха мая за хляб. «Хранит. пром-ст», 1960, **9**, № 2, 22—24 (болг.).—Проведено исследование по получению сухих дрожжей из трех штаммов дрожжей: B, C и Д. Сушку проводи-

ли 3—5 час. при т-ре 35—42° ИК-лучами, в вакуум-сушилке и воздушной сушилке. Полученные сухие дрожжи исследовали по содержанию влаги и подъемной силе на 1-й и 15-й день, и через 1 и 2 месяца после сушки. Наиболее стойкими оказались дрожжи штамма В, высушенные ИК-лучами, и дрожжи штамма С, высушенные в вакуум-сушилке.

Г. Джилавдарова

**6Н50. Мальтазная активность дрожжей как показатель их качества.** Семихатова Н. И. «Хлебопек. и кондитерск. пром-сть», 1960, № 9, 15—17.—В целях улучшения качества хлебопекарных дрожжей (ХД) исследована их зимазная и мальтазная активности. Разработана методика контроля в жидкой среде на газометрич. приборе: в навеску 0,5 ХД, разведенных в 10 *мл* воды т-рой 30°, добавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра глюкозы или мальтозы, ставят в термостат и наблюдают выделение $CO_2$. Активность определяют как время выделения 10 *мл* $CO_2$ при сбраживании 1 *г* глюкозы или мальтозы. Испытанием ХД различной активности и подъемной силы показана зависимость общей продолжительности трех подъемов бродящего теста от мальтазной активности. Выпечками в производственных условиях показано сокращение продолжительности брожения опары при использовании ХД высокой мальтазной активности. Предложено контролировать данный показатель качества ХД.

Б. Н.

**6Н51. Определение прироста дрожжей в тесте.** Thorn J. A., Ross J. W. Determination of yeast growth in doughs. «Cereal Chem.», 1960, **37**, № 4, 415—421 (англ.).—Для возможности визуального подсчета дрожжей в тесте удалялись основные непрозрачные компоненты теста (белки, углеводы) путем ферментативного гидролиза. Суспензия теста прогревалась 2,5 мин. в кипящей воде (клейстеризация крахмала), по охлаждении прибавлялся р-р фермента плесневого гриба *Rhorym* А-4; основная часть белков и крахмал переходили в р-р. Липиды извлекались смесью этанола и эфира, к остатку вновь прибавлялся р-р фермента. Суспензия центрифугировалась и в ней подсчитывались дрожжевые клетки в счетной камере Петрова—Хауссера. Случаи наблюдавшегося почкования дрожжей входили в счет прироста. Тесто готовилось как опарным, так и безопарным способом на прессованных и на сухих активных дрожжах. Показано, что в случае опарного способа кол-во дрожжей возрастало на 50—60%, в безопарном способе — приблизительно на 35%.

С. Пронин

**6Н52. Применение монокальцийфосфата в качестве реагента, уничтожающего диастатическое действие слюны клопа-черепашки при повреждении им зерна.** Zoubowsky P. Emploi du phosphate monocalcique en tant qu'agent d'annihilation de l'action diastasique de la secrétion salivaire des punaises. «Bull. Ecole franc. meunerie», 1960, № 176, 71—85 (франц.).—Добавка 0,1—0,6% монокальцийфосфата (I) к нормальной муке улучшила ее свойства по альвеографу, улучшила и даже полностью восстановила пластич. свойства теста из пораженного зерна. В случае поражения 5 и 10% зерна к муке из него достаточно было добавить 0,5—0,6 и 0,75% I; при поражении 20 и 40% зерна пластич. свойства теста удалось лишь улучшить добавкой 1,2% I.

К. Герцфельд

**6Н53. Выдержка муки после помола и ее значение для хлебопекарного производства.** Генадиев А., Радев Вл. Отлежаването на брашната и неговото значение за хлебопроизводството. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 2, 13—17 (болг.).—Проведено исследование муки (М) (выход 6—85%), полученной из выдержанного и свежеубранного зерна, выдержанной в течение от 1 до 364 дней. Полученными фаринограммами теста (Т) установлено, что с увеличением выдержки М сокращается продолжительность замешивания, увеличивается стабильность Т, улучшаются хлебопекарные качества, возрастает на 0,5—1,5% водопоглотительная способность М. Наиболее существенные результаты получены после двухмесячной выдержки М. Установлено, что выдержка М увеличивает также сопротивление при растягивании и уменьшает величину растяжимости Т на экстенсографе, снижает потери сухого в-ва. Отмечены экономич. преимущества приготовления Т из выдержанной М.

Г. Джилавдаров

**6Н54. Опыты по ускорению созревания муки (Вёрнлейн).** Wörnlein Konrad. Erfahrungen mit der Oxydationsschleuder für Mehl. «Mühle», 1960, **97**, № 22, 286 (нем.).—В результате запрещения применять бромат калия при выработке хлеба возникает необходимость заменить его другим улучшителем окислительного действия. Для этой цели был использован кислород воздуха, который подавался в смеситель, распылявший муку. Увеличение поверхности соприкосновения муки с воздухом в этих условиях способствует ускорению ее созревания. Мука поддерживается во взвешенном состоянии с помощью спец. вентилятора, забирающего воздух из мельничного помещения через спец. трубопровод; воздух транспортирует муку в силосы, выводится через фильтр и затем используется для охлаждения мотора. В силосах для хранения не образуется мучных «сводов». Внешних различий между мукой, прошедшей обработку воздухом, и без обработки, не отмечается. При проведении на предприятиях хлебопекарной оценки установлено, что у муки, насыщенной воздухом, повышается водопоглотительная способность, возрастает выход теста и хлеба. Тесто обладает большей устойчивостью к брожению. Состояние мякиша также улучшается.

Н. Смолина

**6Н55. Нативная пшеничная клейковина, высушенная на барабанной сушилке. II. Исследования на опытном заводе и подсчет себестоимости.** Vojnovich Charles, Pfeifer V. F., Anderson R. A., Griffin E. L., Jr. Vital wheat gluten by drum drying. II. Pilot-plant studies and cost estimates. «Cereal Chem.», 1960, **37**, № 4, 422—435 (англ.).—Сырая клейковина, полученная из различных сортов пшеничной муки, диспергировалась в кол-ве 12—20% в разб. уксусной к-те, pH 4,3—5,1 (5,1—7,5% лед. $CH_3COOH$ от веса сухой клейковины) и высушивалась на барабанной сушилке (при атмосферном давлении и 127°). Сухая клейковина счищалась с вальцов и размалывалась на дисковой или молотковой мельнице. Даются описание (марки машин, производительность, затраты энергии и т. д.) и оптимальные условия процесса. Подсчитана себестоимость продукции при производительности з-да 2721,6 *т* в год. Часть I см. РЖХимБх, 1959, № 16, 21838.

С. Пронин

**6Н56. Влияние добавок фосфатидов и масел, экстрагированных из пшеничных и рисовых отрубей, кукурузных зародышей и семян подсолнечника, на свойства теста и качество полученного хлеба.** Радоев А. Влияние на извлечени от пшеница, ориз, царевица и слънчоглед липиди и фосфатиди върху свойствата на тестото и качеството на получения хляб. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст—Пловдив», 1960, 7, 185—189 (болг.; рез. русск., франц.).—Указанные добавки вносили в тесто в виде водн. эмульсий. Лучшие результаты получены добавлением фосфатидов в кол-ве 400—500 *г* на 100 *кг* муки. Ускорялся процесс брожения теста (в среднем на 10—30 мин.); слегка увеличивался объемный выход хлеба; улучшались: структура и пористость, внешний вид, аромат и вкус хлеба; цвет его не изменялся. Аналогичные результаты получены при добавлении в тесто масел из пшеничных и рисовых отрубей, кукурузных зародышей, а также нерафинированного подсолнечного масла.

Г. Джилавдарова

**6Н57. Проблемы непрерывного приготовления теста.** Cwortfiguer M. J. Practical production problems of continuous doughmaking. «Baker's Digest»,

1960, 34, № 3, 56—60 (англ.).—Анализируются причины и описываются приемы исправления дефектов качества теста (Т) и хлеба (Х), наблюдающихся при внедрении в пром-сть процесса непрерывного приготовления Т на жидкой опаре (ферменте). В случаях преждевременного потребления дрожжами сахаров и недостачи их в период расстойки и выпечки рекомендуется перераспределять подачу сахарного сиропа; при вытекании из Т расплавившегося шортенинга, влияющего на характер и равномерность окраски корок Х, следует вносить шортенинг с т. пл. 36—37°, вместо 34°; при добавках обезжиренного сухого молока (ОСМ) в опару рекомендуется также добавление 7,09 *г* кислого фосфата кальция на каждый процент ОСМ к весу муки; при дозировке по рецептуре ОСМ $> 3\%$ добавляют препараты диастатич. ферментов, улучшающих качество Т и Х. Приводится таблица регулирования процесса при использовании ОСМ и фотографии выпеченного Х. Отмечается необходимость строгого контроля качества вносимых ингредиентов, соблюдения рецептуры и условий производства. В. Базарнова

**6Н58. Проблемы брожения, стоящие перед современным хлебопечением.** Merritt Paul P. Fermentation problems confronting the baker today. «Amer. Baker», 1960, 28, № 5, 34—36; «Baker's Digest», 1960, 34, № 2, 68—69 (англ.).—Описываются изменения способов приготовления дрожжевого теста, происшедшие за последние 35 лет. Отмечается, что сущность процесса брожения остается та же — разрыхление дрожжами теста и накопление ароматообразующих в-в; однако стремление сократить длительность приготовления хлеба, а также изменение свойств и силы муки выдвигают новые требования по регулированию технологич. процесса и интенсификации брожения для обеспечения надлежащей структуры, вкуса и аромата хлеба. В. Базарнова

**6Н59. Новый ускоренный метод приготовления теста.** Henika Richard G., Zenner Sylvester F. Baking with the new instant dough development process. «Baker's Digest», 1960, 34, № 3, 36—37, 40—42 (англ.).—Рассмотрено влияние добавок: *l*-цистеина (I), $KBrO_3$ и обезжиренной сыворотки (II) на продолжительность расстойки и консистенцию теста. Показателями готовности теста служили: данные фаринограммы и растяжимости на экстенсографе. Найдено, что добавки I в тесто дают через 2 мин. брожения такую же фаринограмму, какую оно имеет через 6 час. без I. Растяжимость его увеличивается. $KBrO_3$ в обычном кол-ве приводит к увеличению газоудерживающей способности; особенно хорошие результаты получаются при совместном использовании I и $KBrO_3$; II также улучшает консистенцию, кроме того, при этом колебания в кол-ве $KBrO_3$ менее влияют на структуру мякиша. Объем хлебца весом 453.6 *г* составил (в *см*$^3$): без добавок 2250, с I 2310, с I + $KBrO_3$ 2530, с I + + KBr + II 2600. Весь безопарный процесс приготовления хлеба с I + $KBrO_3$ + II требует только 2—2,5 часа. Г. Егоров

**6Н60. Приготовление обойных сортов хлеба на жидких заквасках.** Гагарская Р. К. «Хлебопек. и кондитерск. пром-сть», 1960, № 10, 36.—Сообщение о применении на предприятиях Кировской области жидких заквасок без заваривания муки, в целях улучшения качества изделий и облегчения труда рабочих, улучшения санитарного состояния предприятий. Б. Н.

**6Н61. Автоматическое регулирование дозирования ингредиентов при непрерывном приготовлении теста.** Допин Б. С., Лейчик В. Я., Прокопенко Н. Ф. «Хлебопек. и кондитерск. пром-сть», 1960, № 10, 1—4.—Приведены графики зависимости точности работы дозаторов муки, жидких дрожжей, воды и опары от времени на агрегатах ХТР Дарницкого и Кишеневского хлебозаводов. Представлены две схемы регулирования, построенные на основе использования пневматич. приборов и регуляторов МАУС: первая предусматривает автономное регулирование расхода каждого ингредиента, во второй схеме это производится в зависимости от расхода муки, что в перспективе позволит перейти к регулированию по показателям качества теста. Б. Н.

**6Н62. Некоторые факторы, способствующие стойкости жира в охлажденном тесте.** Weir C. Edith, Slover Audrey D., Parsons Jean D., Dugan L. R. Some factors contributing to the stability of fat in chilled doughs. «Food Res.», 1960, 25, № 1, 120—128 (англ.).—Исследовано влияние добавок различных антиоксидантов (АО) на стойкость лярда высшего качества (Л) и гидрогенизованного растительного шортенинга (Ш) в тесте сдобного печенья (СТ) и в самом печенье (П), хранящихся при отрицательных т-рах. Использованы АО (в % по весу): 0,01 бутилированный оксианизол (I), 0,01 бутилированный окситолуол (II), 0,003 лимонная к-та (III), 0,003 пропилгаллат (IV), 0,05 р-р (V) (20% I, 6% IV, 4% III, 70% пропиленгликоля), 0,05 р-р (VI) (20% II, 20% I, 30% олеомаргарина, 30% арахисового масла), 0,05 VI + 0,003 IV. Изучено также влияние кол-ва Л и т-ры. Разделенное тесто с различными АО упаковывали в водо- и кислородонепроницаемые целлофановые пакеты и выдерживали при т-ре —6,7, —17,8, —23,3° в течение 36 недель; из СТ выпекали П и охлаждали. Стойкость Л определяли по времени прогоркания в печи Шааля и аналитич. методами. Найдено, что Л сохраняется лучше в СТ, чем в П: 36 и 31 суток с V, 161 и 150 суток с VI, соответственно. Образцы с VI оказались более стойкими, чем с I. Сохранность Л зависит от его кол-ва. Т-ра хранения не оказывает существенного влияния. Стойкость Л и Ш зависит от длительности хранения. Г. Егоров

**6Н63. Влияние витаминов на технологические свойства теста и качество хлеба.** Радоев А. Витаминизиране на хляба — влияние на витамините върху технологичните свойства на тестото и качеството на хляба. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст — Пловдив», 1960, 7, 177—184 (болг.; рез. русск., франц.).—Исследовано влияние добавок витаминов $B_1$, $B_2$, PP, $B_6$, $B_{12}$, K, E и фолиевой к-ты, а также смесей витаминов $B_1$, C и PP на физ.-хим. и механич. свойства теста и качество полученного хлеба из различных видов муки. Введение до 100 *мг* витаминов на 1 *кг* муки не ухудшало технологич. свойства теста и качество хлеба. Только при введении витамина $B_2$ появлялась желтоватая окраска хлебного мякиша. В большинстве случаев отмечено ускорение брожения теста и незначительное увеличение объемного выхода хлеба. По резюме автора

**6Н64. Сохранение хлеба замораживанием.** Радоев А., Фикиин А. Запазване на типов хляб посредством замразяване. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст — Пловдив», 1960, 7, 191—196 (болг.; рез. русск., франц.).—Опыты по сохранению хлеба (Х) из пшеничной мучи (выход 78%) показали, что замораживание не оказывает отрицательного влияния на качество Х. После 3 и 18 дней хранения замороженный при —18° Х по качеству почти не отличается от Х, хранившегося 1 день при ~20°. После размораживания Х черствеет при ~20° несколько медленнее, чем свежий незамороженный. Лучшие результаты получены при замораживании при —18° через 1—2 часа после его выпечки. Упаковка Х перед замораживанием в пакеты из полиэтилена снижает его качество. Г. Д.

**6Н65. Влияние обминки на структурную релаксацию небродящего теста.** Bloksma A. H., Hlynka I. The effect of remixing on the structural relaxation of unleavened dough. «Cereal Chem.», 1960, 37, № 3, 352—362 (англ.).—Установлено, что при увеличении продолжительности обминки напряжение структуры теста при растяжении (*H*) уменьшается. Этот эффект ниве-

...ируется при увеличении времени выдержки теста после обминки и ее длительности от 3 до 20 мин.; замешивание в $O_2$ усиливает влияние обминки. Длительность замеса не имеет существенного значения. Восстановление структуры достигает максимума через 20 мин. после обминки. При добавках в тесто 35 *мг/кг* N-этилмалеимида (I) или 12,5 *мг/кг* $KJO_3$ оно становится мало чувствительным к обминке, $KBrO_3$ влияет значительно. При добавках I и $KJO_3$ имеет место хорошее восстановление величины *H*, при $KBrO_3$ — плохое (с I — полное восстановление, если обминка продолжается $\leqslant 60$ мин.). Г. Егоров

**6Н66. Микрофотографическое изучение механически поврежденного пшеничного крахмала.** Sandstedt R. M., Schroeder Helen. A photomicrographic study of mechanically damaged wheat starch. «Food Technol.», 1960, 14, № 6, 257—265 (англ.).—С помощью микрофотографий исследовались характеристики зерен крахмала в зависимости от степени их повреждения, в сухом и влажном состоянии. Показано, что степень повреждения структуры крахмального зерна широко варьирует и соответственно изменяются водопоглотительная способность, степень набухания, растворимость и податливость ферментативному воздействию α- и β-амилаз. В. Базарнова

**6Н67. Влияние заварок из различных видов муки на физико-механические свойства теста и клейковины.** Радоев А. Влияние на запарки от различни брашна върху физико-механичните свойства на пшениченото тесто и глутен. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст — Пловдив», 1960, 7, 239—244 (болг.; рез. русск., франц.).—Исследовано влияние заварок из пшеничной, ржаной, кукурузной, ячменной и рисовой муки, а также муки из фасоли, чечевицы, гороха и тыквы в кол-ве 5% на физ.-механич. свойства теста и клейковины. Заварки из пшеничной, ржаной, рисовой муки и муки из фасоли увеличивали вязкость теста, а из ячменной муки уменьшали ее. Расплываемость теста уменьшалась. Под действием заварок из муки кукурузы, фасоли, гороха, чечевицы и тыквы снижался выход сырой и сухой клейковины. Уменьшалась расплываемость и растяжимость клейковины. Сделано предположение, что указанные изменения наступают под действием частичной тепловой денатурации белковых и других высокомолекулярных в-в заварок, имеющих различную гидрофильность. Г. Джилавдарова

**6Н68. Совершенствовать методы оценки зерна, муки и хлеба.** Николаев Б. А. «Стандартизация», 1960, № 9, 38—40.—Вносится предложение по оценке качества зерна — муки реологич. методом измерения упруго-эластично-вязкостных свойств теста. Излагаются преимущества данного метода, заключающиеся в возможности разработки технологич. требований к муке. Предлагается улучшить стандартные методы оценки качества хлеба путем замены показателя влажности мякиша, влажностью целого хлеба, определяемой анализом и расчетом (по выходу теста и технологич. затратам произ-ва), показателя пористости, уд. объемом хлеба, определения кислотности косвенным методом (по кислотности готового теста). Б. Н.

**6Н69. Рецептура вафель специальных сортов.** Allard E. Quelques formules de gaufrettes spéciales. «Rev. fabricants confis., chocolat., confit., biscuit.», 1960, 35, mai, 41—42 (франц.).—Приведены рецептуры вафельных листьев с добавкой миндаля в порошке, какао-порошка и маисового крахмала. Процесс приготовления обычный. Для изготовления прохладительной прослойки рекомендуют 50% сахара заменять кристаллич. глюкозой. В. Реутов

**6Н70. Изготовление кексов с плодами.** Ruillier Jean. Sur la fabrication des cakes aux fruits. «Rev. fabricants confis., chocolat., confit., biscuit.», 1960, 35, avr., 44, 46; mai, 35—40 (франц.).—Даны практич. указания по качеству и подготовке сырья, описаны обычные способы приготовления теста. Нарезанные цукаты кладут в тесто в конце замешивания. Во избежание образования грубой корки выпечка должна производиться немедленно после укладки теста в формы. Даны примерные рецептуры. В. Реутов

**6Н71. Кумарин и его определение в пряниках.** Eeckhaut R. G. La coumarine et sa recherche dans le pain d'epice. «Fermentatio», 1960, № 3, 102—115 (франц.).—Дан обзор методов колич. определения кумарина (К). Предложен метод определения К в пряниках, являющийся модификацией метода Wichmann (U. S. Dept. Agr. Bur. of Chem. Bull, 1912, circ 95). Навеску пряника 50 *г* обливают в стакане 200 *мл* дистил. воды (50°) и выдерживают 1 час. При перемешивании добавляют 50 *мл* 0,1 *М* р-ра $K_4Fe(CN)_6$ и 50 *мл* 0,2 *М* р-ра $ZnSO_4$, осадок отфильтровывают через складчатый фильтр и промывают 75 *мл* воды. Фильтрат ($\sim 400$ *мл*) подщелачивают $NH_4OH$ и экстрагируют 15—30 *мл* $CHCl_3$. Вытяжку сушат, фильтруют и р-ритель отгоняют выпариванием. К остатку добавляют 2 *мл* воды и нагревают до 70°. Р-р переносят в фарфоровый тигель (50 *мл*), добавляют 1 *г* NaOH и нагревают на водяной бане 1 час. Помещают тигель в холодную печь, поднимают т-ру печи до 240—260° и в этих условиях выдерживают содержимое тигля 20 мин., чтобы сполна перевести К в салициловую к-ту. После охлаждения вносят в тигель 10 *мл* воды, кипятят, р-р переносят в декантационный сосуд и споласкивают тигель 10 *мл* воды. Подкисляют 30 *мл* р-ра по метиловому оранжевому разб. $H_2SO_4$ (25%-ной по объему) и экстрагируют 30 *мл* эфира. Удаляют эфир выпариванием, остаток обрабатывают 10 *мл* теплой воды, охлаждают и добавляют 2 капли 1%-ного р-ра $FeCl_3$. В присутствии К появляется фиолетовое окрашивание. Присутствующие салициловая к-та, сахарин (переходящий в салициловую к-ту при получении щел. вытяжки) и ванилин не мешают р-ции, так как они остаются в водн. фазе при экстрагировании. При определении К в 20 образцах пряников в 11 случаях получен отрицательный результат (отсутствие в рецептуре К), в 2 случаях — резко положительный, в 7 случаях — слабо положительный. Последнее объясняется присутствием в рецептуре китайской корицы, содержащей в своем составе незначительное кол-во свободного К. Определение К в корице для проверки проводили с помощью метода хроматографии на бумаге. В. Гурни

**6Н72. Сахар: его технология и применение в кондитерском производстве.** Kane Gerald J. Sugar: its technology and application in confectionery manufacturing. «Manufact. Confectioner», 1960, 40, № 7, 18—19 (англ.).—Перечислены сорта сахара, применяемые в произ-ве различных кондитерских изделий. Для произ-ва «твердой» карамели применяют гранулированный сахар с миним. содержанием красящих в-в, инверта и золы. Указывается на применение: сахарных сиропов различной степени очистки, коричневого сахара, обладающего вкусом и цветом тростниковой мелассы и употребляемого при изготовлении фуджи, молочной карамели и других изделий. «Кондитерский» сахар представляет собой мелко измельченный сахарный песок, содержащий 3% кукурузного крахмала и применяемый для изготовления прессованных кондитерских изделий и обсыпки конфет. Е. Журавлева

**6Н73. Сахарные сиропы. Их применение в кондитерской, консервной и других отраслях пищевой промышленности.** Schweisheimer W. Flüssiger Zucker. Seine Verwendung in Konditorei, Süsswarenindustrie, Konservierung und anderen Zweigen der Lebensmittelindustrie. «Rev. internat. chocolat.», 1960, 15, № 7, 328—332 (нем.).—Фирма Refined Symps and Sugars вырабатывает сахарные сиропы (СС) крепостью 67—77° Бр. из сахара-сырца при контролируемом (т-ра, pH, зольность, Fe, прозрачность), автоматизированном процессе рафинирования. СС выпускают 8 типов, раз-

личающихся по содержанию сахарозы (3—67%), инвертного сахара (0,2—68%), по цветности (от бесцветных до золотистых) и по зольности (0,005—2,5%). Описаны преимущества использования СС. Дан расчет экономии. Е. Журавлева

6Н74. **Значение и поведение низкоосахаренной кукурузной патоки в карамели.** Kooreman John A. The function and behavior of low conversion corn syrup in hard candies. «Manufact. Confectioner», 1960, **40**, № 5, 33, 35, 37, 39 (англ.).—Проведены опыты изготовления карамели (К) с применением низкоосахаренной кукурузной патоки (НОП) и обычной патоки (ОП). НОП и ОП имели соответственно плотность 43 и 43° Bé, вязкость — 230 и 125 *пуаз*, глюкозный эквивалент — 34 и 43 и содержали (в %): сухих в-в 79,6—80,3, высших сахаридов 38,0 и 24,0. К готовилась огневым методом варки до т. кип. 155°. Приготовлены 3 различных сорта К, каждый в трех вариантах. В опытах с ОП соотношение кол-в патоки и сахара соответствовало стандартным рецептурам. С НОП проведены также опыты и с увеличенным кол-вом патоки. Содержание редуцирующих сахаров в образцах К, приготовленной по стандартной рецептуре на ОП и на НОП соответственно (в %): 23,2 и 18,7; 13,9 и 9,4; 9,1 и 7,8. Определяли гигроскопичность К, храня образцы в эксикаторах при относительной влажности воздуха (ОВВ) 40, 60 и 80%. Через 55 суток при ОВВ 40% все образцы сохранились в первоначальном состоянии. При ОВВ 60% наблюдался прирост веса всех образцов, но меньший при применении НОП. Все образцы сохранили товарное качество, кроме одного, приготовленного с ОП и содержащего 13,9% редуцирующего сахара. При ОВВ 80% наблюдалось усиленное разрушение К, но образцы, содержащие пониженное кол-во редуцирующих сахаров, были в несколько лучшем состоянии. Определена скорость растворения К. Сделано заключение, что НОП, примененная по стандартной рецептуре, выполняет те же функции, что и ОП, образуя смешанную углеводную систему, придающую стойкость стекловидному состоянию К. Из-за более низкой конц-ии в НОП редуцирующих в-в поглощается меньше влаги при более высокой ОВВ, создается дополнительная защита против изменений, обусловленных ОВВ. Предполагают возможность хранения и транспортирования К при менее строго контролируемых атмосферных условиях, что имеет большое экономич. значение. Ненормально высокое содержание НОП по отношению к сахару может вызвать кристаллизацию сахара на поверхности К даже при идеальных условиях хранения. Применением НОП можно повысить вязкость К, снизить ее хрупкость и уменьшить лом изделий в процессе произ-ва. Предпочтительная величина глюкозного эквивалента не была установлена. Е. Журавлева

6Н75. **Влияние состава патоки на качество карамели.** Bocioagă Viorica, Popa Mariana. Influența compoziției siropului de glucoză asupra colității bomboane — lor sticloase. «Lucrările inst. cercetări aliment.», 1959, **3**, 59—67 (рум.; рез. русск., франц.).—Проведены заводские опыты приготовления карамели (К) из 26 образцов патоки (П) 5 з-дов. Характеристика П: влага 13,6—18,8%; редуцирующего сахара 32,1—52,3% (по сухому в-ву); pH 3,5—5,5; т-ра карамельной пробы 123—142°. Наблюдали за качеством и стойкостью К при хранении. Внесены предложения для пересмотра ГОСТ на П. Е. Журавлева

6Н76. **Олигосахариды сырого какао, орехов и миндаля.** Thaler H. Die Oligosaccharide von Rohkakao, Nüssen und Mandeln. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1960, **62**, № 8, 701—705 (нем.; рез. франц., англ., русск.).—С помощью хроматографии на бумаге исследовали содержание моно- и олигосахаридов в различных сортах сырых бобов какао (БК), в лесных и грецких орехах, миндале, арахисе. Приведены хроматограммы сахаров 2 сортов БК, арахиса и кокосового ореха. Установлено, что почти все 10 сортов БК содержат стахиозу, реже присутствуют раффиноза и сахароза, значительно реже фруктоза и глюкоза. Олигосахариды в сырых БК и в орехах содержатся в незначительных кол-вах и не оказывают никакого влияния на определение сахарозы в какао-продуктах. Г. Павлова

6Н77. **Определение содержания фтора в какао.** Candeli A., Mariotti G., Giannantoni D. Ricerche sul contenuto in fluoro sul cacao. «Chemica», 1960, **36**, № 7, 359—361 (итал., рез. англ.).—Использован усовершенствованный метод Вилларда и Винтера: гидролиз какао 30%-ным р-ром NaOH при кипячении 10 час., озоление щел. вытяжки, отделение F дистилляцией паром, определение F микротитрованием нитратом тория. Получено: какаовелла содержит 38 *мг*, высушенные бобы какао без оболочки (обезжиренные) 64 *мг*, тертое какао (обезжиренное) 92 *мг* в 100 *г*. F в какао присутствует как органич. соединение и способ может быть рекомендован для определения F во всех пищевых продуктах. Б. Кафка

6Н78. **Масло какао и седение жира.** Vaeck S. Victor. Cacao butter and fat bloom. «Manufact. Confectioner», 1960, **40**, № 6, 35—46, 71—74 (англ.).—Изучали полиморфизм масла какао (МК). Приведены результаты микроскопич. наблюдений за изменением различных полиморфных форм (ПФ) в МК. Указаны точки плавления ПФ. На основании калориметрич. и дилатометрич. исследований, изучения кристаллизации и скорости преобразования метастабильных форм в стабильные сделаны практич. выводы о влиянии полиморфизма МК на поседение шоколада (Ш). Поседение Ш происходит, если не был закончен переход кристаллов МК в стабильную β-форму или часть жира во время хранения была расплавлена. Некоторое плавление β-формы в Ш простом и с увеличенным содержанием сахара происходит при всех т-рах выше 20°, а для молочного выше 10°. При правильном темперировании Ш достигается образование достаточного кол-ва кристаллов β-формы. Зародыши кристаллов β-формы могут попасть от добавляемых обрезков Ш или вновь возникнуть в жидком Ш. Скорость образования кристаллов зависит от т-ры и скорости перемешивания. Т-ру при темперировании необходимо применять в зависимости от характера жира и его содержания в смеси. В зависимости от т-ры плавления МК возможно изменение т-ры темперирования на 1°. Молочный Ш темперируют при т-ре на 2° ниже, чем Ш с увеличенным содержанием сахара. Ш, к которому добавляют жир Борнео или твердый жир, требует более высокой т-ры темперирования, чем обычный. При охлаждении отформованного Ш, правильно темперированного, МК застывает вначале в β′-форме и немедленно переходит в β-форму. После прохождения через тоннель с т-рой воздуха 7° т-ра внутри плитки Ш падает ниже 15° в течение получаса. МК становится твердым, содержащим 50% кристаллов β-формы и остальные β′-формы. Переход в β-форму заканчивается через полчаса после выхода из тоннеля. В Ш нетемперированном МК кристаллизуется в α-форме и при охлаждении частично переходит в β′-форму, при выходе из тоннеля переход в β′-форму быстро заканчивается. Переход в β-форму продолжается несколько дней, развивается поседение. При правильно темперированном Ш скорость охлаждения не влияет на качество Ш, если достигнута т-ра < 20°. Корпуса, покрытые тонким слоем глазури, могут охлаждаться при 18°, плитки Ш — при более низкой т-ре. Т-ра корпусов должна быть 28°. Посторонние жиры, понижающие т-ру плавления МК, способствуют образованию жирового поседения, а повышающие т-ру плавления МК снижают его тенденцию к поседению. Е. Журавлева

6Н79. **Технология кондитерского производства. Жиры в шоколаде и кондитерских изделиях.** Donk A. B. Handleiding bij de fabricage van suikerwerk. Vet in cho-

colade en suikerwerk «Cacao, chocolade, suikerwerken», 1960, 28, № 8, 352, 354 (гол.).—Обзор.

6Н80. **Новое приспособление для определения правильности темперирования шоколада.** Gardner James. A new device for determining chocolate temper. «Manufact. Confectioner», 1960, 40, № 5, 21—22 (англ.).—Применен прибор (П) Грира, состоящий из бани с лед. водой в стандартном термосе, трубки для испытуемых образцов, термистора, усилителя, ртутной батареи и записывающего устройства. Трубку заполняют 10 *г* шоколада (Ш) и выдерживают в термосе. Термистор устанавливают в определенное положение, выбирают шкалу записей и производят запись. Степень темперирования определяют по форме полученной кривой охлаждения (КО) и особенно по величине показания П, при котором КО меняет наклон. Потребное время для одного испытания 3 мин. Приведены КО различных глазурей. Все глазури имеют одинаковый характер КО; горько-сладкие глазури выделяют больше теплоты кристаллизации и имеют более высокие значения показаний П, чем молочные глазури. Хорошо темперированные горько-сладкие глазури меняют наклон между показателями П 14 и 15, а молочные ~7. Рекомендовано применять П для контроля работы охлаждающих тоннелей. Для характеристики работы тоннеля снимают КО, помещая датчик П внутрь глазури, нанесенной на корпус конфет, проходящих через тоннель. По скорости движения транспортера и КО определяют зону начала выделения теплоты кристаллизации. В следующей зоне тоннеля т-ра может быть резко понижена (до 3—4°) без ухудшения качества глазури. Достигается ускорение охлаждения и увеличение производительности. Е. Журавлева

6Н81. **Как изготовляется молочный шоколад особого качества.** Либиг А. Валтер. Как се получава особено добър млечен шоколад., Хранит. пром-ст, 1960, 9, № 4, 47—49 (болг.).—Кратко описаны способы произ-ва молочных продуктов, применяемых при изготовлении молочного шоколада. Кроме молока (М) сухого распылительного, рекомендовано применение «блокового» М (в 1 *л* в %: вода 9—16; жир 12—14, сахар 43,5—44,0). Блоки крошат машиной, перемешивают в меланжере с какао-массой, сахарной пудрой и маслом какао. Целесообразнее перемешивать в вакуумных меcилках; «блоковое» М смешивают с сахаром до получения однородной массы и добавляют какао-массу и масло какао (общее содержание жира 22—23%). Т-ра ⩽ 60°. Вальцевание — 2-кратное на 3- или 5-вальцовках. А. Марин

6Н82. **Сравнительное изучение охлаждения шоколада излучением и конвекцией.** Görling P., Becker K., Heiss R. Vergleichende Untersuchungen über die Kühlung von Schokolade durch Strahlung und durch Konvektion. «Gordian», 1960, 59, № 1421, 14—19 (нем.).—Опыты проведены в лабор условиях. Состав (в %) шоколадной массы (Ш) 44,8 сахара; 17,2 обезжиренного какао тертого; 37,75 жира и 0,25 лецитина. Часть Ш темперировали с добавкой 1% прививки. Ш с т-рой 32° отливали в медную форму высотой 44 *мм*. Регистрируя интенсивность тепловых лучей (термоэлементом Ланге), выделяемых Ш, установили, что во время кристаллизации (К) масла какао происходит усиленное их выделение. Охлаждение Ш излучением (И) изучали в особо устроенной, изолированной камере (600 × 300 × × 300 *мм*), излучающими поверхностями в ней служили 2 медные пластины, окрашенные в черный цвет. Обратная сторона их охлаждалась холодильными трубами. Действие конвекции изучали в той же камере, но без применения пластин. Температурные показатели непрерывно автоматически записывались. Основные выводы работы следующие. Усиленное излучение тепла во время К не зависит от способа охлаждения, но оно лучше поглащается при И. Охлаждение воздухом с т-рой 10° при свободной конвекции равноценно действию И при 12°. Для ускоренного охлаждения Ш, имеющего малую разницу т-ры слоев, следует применять мягкое И в комбинации с охлаждением воздухом. Практически скорость «поседения» Ш не зависит от способа охлаждения. Медленное охлаждение всегда способствует «поседению». Выбор способа охлаждения является чисто техническим вопросом. В. Реутов

6Н83. **Реология какао масла. I. Влияние содержания кристаллов жира на текучесть.** Sterling Clarence, Wuhrmann J. J. Rheology of cocoa butter. I. Effect of contained fat crystals on flow properties, «Food Res.», 1960, 25, № 4, 460—463 (англ.).—Применялся вискозиметр Убеллоде с капилляром длиной 30 *см* и диам. 0,5 *мм*; масло какао (МК) подвергалось предварительно тщательной очистке. Вязкость (В) МК при 30° 72 *спуаз* (по Финке 70—73). В определяли при т-рах 30—24° в зависимости от давления (10—60 *см* рт. ст.) и времени выстойки (1—13 час.). Установлено, что чистое МК характеризуется слабой структурной В даже при отсутствии взвешенных частиц. При образовании кристаллов жира структурная В масла увеличивается. При выстойке МК до появления кристаллов жира В увеличивается (при 30° с 72,2 до 75,4° *спуаз*), что видно связано с агрегацией молекул. Б. Кафка

6Н84. **Санитарно-микробиологическое исследование процесса производства шоколада и готового шоколада.** Димитров. Санитарно микробиологично проучване на шоколадовото производство и готовия шоколад. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 6, 21—23 (болг.).—Исследованы 254 пробы (сырья 97, готового продукта 78, внешней среды — смывки, мазки — 79) по показателям: микробное число, кол-во и титр бактерий группы *coli aerogenes*; титр *Bakt. proteus* и гемолитичные стафилококки. Установлено, что содержание бактерий в сырье и в готовом продукте варьирует в широких пределах и в основном зависит от санитарно-гигиенич. режима производственного процесса. Для санитарной оценки готового шоколада предлагаются показатели: микробное число ⩽ 100 000 бактерий и коли-титр не ниже 1 *г*. А. Марин

6Н85. **Пралине с лицитином.** Parlow R. Lecithinhaltige Pralinen. «Gordian», 1960, 59, № 1429, 28—29 (нем.).—Потребность организма человека в лецитине (Л) 2 *г* в день. Рекомендуют изготовлять массу, подобную пралине (П), богатую Л, состоящую из равных частей лецитина — альбумина (или яичного желтка), «нурупана» («Nurupan» — средство для эмульгирования) и какао-порошка с добавкой малого кол-ва разведенного спирта. Эти в-ва смешивают с сырыми яйцами до консистенции пасты. После формовки отсадкой корпуса глазируют шоколадом. 50 *г* П содержат дневную норму Л. Масса П не содержит сахара и может быть использована для диабетиков. В. Реутов

6Н86. **Кондитерские формовочные крахмалы.** Wardrip E. K. Confectioners' moulding and casting starches. «Confect. Manufact.», 1960, 6, № 3, 112—114, 116 (англ.).—Применяется кукурузный крахмал (К) с добавлением минер. масла. Разрешено добавление в формовочный К глицеролмоноолеата и подобных материалов. Для уменьшения опасности взрыва от распыливания в К добавляли 20—50% $CaCO_3$, при этом снижалась его водопоглотительная способность. Перед формовкой К сушат до влажности 5%, т-ра К при формовке 21—65°, в зависимости от вида изделий и процесса произ-ва. К при выстаивании в сушильных камерах отлитых изделий может поглотить из них 2% влаги (по весу К). Приведена кривая зависимости равновесной влажности кукурузного К от относительной влажности воздуха. Равновесная влажность К меняется на 2% на каждые 10% относительной влажности воздуха в пределах относительной влажности 20—90%. Е. Журавлева

6Н87. **Усовершенствование помадо-сбивных корпусов, формуемых раскатыванием.** Janssen Fred. The

development of rolled cream centers. Manufact. Confectioner, 1960, 40, № 2, 25—28; Confect. Manufact., 1960, 6, № 2, 68, 70—71, 73 (англ.).—Даны практич. указания. Рекомендовано в помадо-сбивные корпуса, формуемые раскатыванием, добавлять инвертазу. Приведены рецептуры таких помадо-сбивных корпусов и помады с пенообразователем, применяемой при их изготовлении.
Е. Журавлева

6Н88. **Глазировка конфет «салон-цукор».** Maczelka László. A szaloncukor kandirozása. «Édesipar», 1960, jan.-febr., 6—12 (венг.).—Рассмотрена теория оптимальной глазировки (с постоянной скоростью и при постоянной т-ре), при которой отсутствуют потери сахара; сравнены оптимальные и фактич. заводские условия; перечислены технологич. и организационные мероприятия, позволяющие приблизиться к оптимальным условиям. А. Ермакова

6Н89. **О подкрашивании кондитерских изделий.** Liebig A. Walter. Färbung von Füllungen bei Süsswaren-Verwertung gefärbter Abfälle aus Fabrikation und Retouren. Rev. internat. chocolat., 1960, 15, № 3, 110—112 (нем.).—Разбираются официальные, общеизвестные постановления в ФРГ. Указывается на необходимость дополнить их разрешением окраски корпусов, глазированных шоколадом. В. Реутов

6Н90. **Вискозиметрия пищевых продуктов, не обладающих ньютоновской вязкостью.** Charm S. Viscometry of non-newtonian food materials. «Food Res.», 1960, 25, № 3, 351—362 (англ.).—Приводятся ф-лы для вычисления вязкости и описывается методика определения констант текучести пищевых продуктов, с неньютоновской вязкостью. Приведены константы текучести фруктовых пюре, меда, р-ров альгината аммония, человеческой крови. Б. Кафка

6Н91. **Антоцианы плодов.** Herrmann K. Die Anthocyane der Früchte — eine Übersicht. «Fruchtsaft-Ind.», 1960, 5, № 7, 296—309 (нем.; рез. англ.).—Обзор. Библ. 97 назв. Г. Н.

6Н92. **Консервирование плодов при температурах, близких к обычным, посредством упаковки в синтетические пленки.** Marcellin P. La conservation des fruits à des températures voisines de la température ardinaire au moyen d'emballages de matière plastique. «Rev. gén. froid», 1960, 37, № 5, 415—423 (франц.; рез. англ., исп.).—Отдельные экземпляры яблок и груш заключали в пакеты из полиэтилена и этилцеллюлозы, герметизировали и хранили при 15°. Упаковка задерживала протекание физиологич. процессов плодов, в частности — дозревание, по этой причине ее стали называть «физиологической упаковкой». Пленки создавали вокруг плодов атмосферу, обогащенную $CO_2$ и обедненную $O_2$ (последний фактор является основным при торможении дозревания), а также задерживали испарение воды (что сохраняет свежесть плодов). Установлено, что внутри упаковок оптимальным давлением нужно считать для $O_2 \geqslant 0{,}01$ и для $CO_2 \leqslant 4{,}1$ *ат*; давление водяных паров должно быть высоким, но не достигать насыщения (во избежание конденсации влаги), и не должны присутствовать летучие окисляющие в-ва (ароматич. в-ва и $C_2H_4$). Упаковочные пленки должны быть слабо проницаемы для газов ($CO_2$ и $O_2$) и паров воды и достаточно проницаемы для ароматич. в-в и $C_2H_4$. Этим условиям удовлетворяют полиэтилен толщиной 50—80 μ и этилцеллюлоза толщиной 76 μ. Практика хранения плодов в полиэтилене (упаковка по 6 экземпляров в виде четок, общий вес 1000—1200 *г*) и этилцеллюлозе (упаковка по 6 ящиков прямоугольной формы, каждый размером 1,20 × 1,15 × 0,37 *м*, где плоды располагали в 5 рядов и перекладывали той же пленкой, общий вес упаковки 100—150 *кг*) показала, что груши Вильямс могут сохраняться без изменения качества при 7° (в холодильной камере) до 7 недель, при 10—14° (в подвале) 3 недели, яблоки Золотой Делишес до 4—5 месяцев. В. Гурни

6Н93. **Использование углекислого газа при транспортировании и хранении плодов и овощей.** Potůček Bohumil. Použití kysličníku uhličitého při dopravě a skladování ovoce a zeleniny. «Průmysl potravin», 1960, 11, № 9, 484—485 (чешск.).—В Англии при хранении и перевозке плодов и овощей, в особенности скоропортящихся, успешно применяют сочетание охлаждения и атмосферы с 20—30% $CO_2$. Под действием $CO_2$ замедляется развитие микроорганизмов. Для каждого вида плодов следует подбирать наиболее эффективные условия. Применение $CO_2$ увеличивает сроки хранения продуктов, повышает их качество и позволяет продлить сезон работы перерабатывающих предприятий.
З. Смелый

6Н94. **Способ регулирования состава атмосферы в упаковке с плодами в процессе хранения.** Eaves C. A. A modified-atmosphere system for packages of stored fruit. «J. Hortic. Sci.», 1960, 35, № 2, 110—117 (англ.).—В мешки (емк. по 25 *кг* яблок) из водо- и газонепроницаемого полиэтилентерефталата помещали по 13,6 *кг* яблок, оставляя незаполненное пространство. Для поглощения $CO_2$ в каждый мешок вкладывали перфорированный пакет (из пластика) с 0,454 *кг* свежей гашеной извести, а для поглощения влаги такой же пакет с $CaCl_2$. Поступление $O_2$ воздуха обеспечивалось наличием отверстий над незаполненным пространством. Показана возможность удлинения допустимого срока хранения яблок созданием наружных концентраций $CO_2$, $O_2$ и влаги, при 0, 3—5 и 21°, путем регулирования количества отверстий в мешке и пакетах.
Г. Новоселова

6Н95. **Хранение плодов и овощей в атмосфере с низким содержанием кислорода.** Serini G., Ripamonti A. La conservazione della frutta e degli ortaggi in atmosfera confinata a bassa percentuale di ossigeno. «Riv. ortoflorofrutticolt. ital.», 1960, 44, № 5-6, 231—242 (итал.; рез. англ.).—Проведены опыты по хранению винограда, лимонов, персиков, а также цветной капусты, салата-латука, шпината и других листовых овощей (при 6—13°) в атмосфере азота с небольшим кол-вом $O_2$ (до 11%) и в присутствии $Ca(OH)_2$ для поглощения $CO_2$. Показана эффективность способа. Описано оборудование для осуществления хранения плодов и овощей в атмосфере регулируемого состава.
Г. Новоселова

6Н96. **Хранение яблок и груш в упаковках из синтетических пленок.** Leblond C. La conservation en emballage plastique des pommes et des poires. «Pensez-plast.», 1960, 7, № 195, 25—28 (франц.).—На основе опытов по хранению яблок и груш в пленках рекомендуют: упаковывать плоды в местах их будущего хранения (подвалах, хранилищах) и только после того, как они примут т-ру окружающей среды; для упаковки применять слабо газо- и паропроницаемые и достаточно проницаемые для летучих ароматич. в-в пленки, этим условиям удовлетворяют некоторые виды целлофана, ацетилцеллюлозы и крупнопористый полиэтилен; плоды можно хранить или упакованными по 4—8 шт. в виде четок (главным образом в полиэтилен) на полках хранилищ или в стандартных по размерам ящиках из пластмассовых планок, уложенных в штабели на металлич. каркасы, обтянутых и тщательно заклеенных пленкой (главным образом этилцеллюлозой), общий вес такой упаковки 200—1000 *кг*. В обоих видах упаковок груши разных сортов сохранялись от 2 (при 15°) до 7 (при 7°) недель, яблоки разных сортов 4—5 месяцев (12—7°), кроме канадского ренета, который не выдерживал хранения в пленках (развивалась бурая гниль). В. Гурни

6Н97. **Замораживание плодов в США.** Borgstrom Georg. Fruit freezing in the United States. «Food Technol. Austral.», 1960, 12, № 4, 207, 209—210, 213, 215 (англ.).—Из приведенных данных о потреблении в США замороженных плодов на душу населе-

ния, делается вывод, что большим успехом пользуются консервированные плоды и замороженные соки. Это объясняется неудовлетворительным качеством плодов после дефростации. Необходима разработка методов стабилизации ферментной системы плодов перед замораживанием. Э. Барская

6Н98. **Влияние температуры и продолжительности хранения на качество замороженных продуктов. XXII. Связь между бактериальным обсеменением и температурой.** Michener H. David, Thompson P. A., Dietrich W. C. Time-temperature tolerance of frozen foods. XXII. Relationship of bacterial population to temperature. «Food Technol.», 1960, **14**, № 6, 290—294 (англ.).—Опыты хранения 18 образцов различных овощей (гороха, фасоли, цветной капусты и шпината) при т-ре от —23 до —7° показали, что при данных условиях развития микроорганизмов (М) не происходит; однако значительная часть выживает при продолжительном хранении. Кол-во остаточной микрофлоры бывает различным, но чаще всего оно составляет $\sim$50% исходного. Размножение М наблюдается при т-ре хранения —4° и выше. Кол-во М удваивается при —4° и —1° за 1—8 недель, а при 4° за $<1$ недели. Качество продукта обычно начинает ухудшаться раньше, чем происходит значительное увеличение кол-ва бактерий. По-видимому, оно не связано с ростом М. Сообщение XXI см. РЖХим, 1961, 5Н70. В. Богданов

6Н99. **Коррозия не должна портить упаковку продуктов.** Goerig Helen M. Corrosion need not mar your food package. «Package Engng», 1960, **5**, № 5, 35—38, 73, 92 (англ.).—Изучена возможность использования Al-фольги (Ф) для упаковки различных пищевых продуктов. Испытания проводились при т-ре замораживания и хранения плодов, овощей и других продуктов (—32 и —13°). Лучшие результаты получены при применении чистого Al, добавки Cu снижают коррозионную стойкость; легирование Mn и Mg не дает никакого эффекта. Для увеличения стойкости обычной Ф использовалось покрытие последней более коррозионностойким сплавом. Определены продукты, которые можно хранить в обычной и в спец. Ф. Замороженные яблоки, бобы, лук и др. при —32° можно хранить в обычной Ф. Грибы, ананасы, малину, клубнику, груши, горох и т. п. необходимо упаковывать в спец. Ф без заметного содержания Cu. Стойкость Ф падает с уменьшением pH фруктов и овощей. В общем случае pH может колебаться 2,7—7,4. Особой агрессивностью по отношению к Ф обладают майонезы, кремы и томаты, а также плоды, которые перед упаковкой промывают в соленой воде. И. Маршаков

6Н100. **Неферментативное потемнение пищевых продуктов — механизм образования соединений сахара с органической кислотой.** Iyengar J. R., Kapur N. S. Studies in non-enzymatic browning in foods — the mechanism of sugar-organic acid system. «Food Sci.», 1960, **9**, № 4, 124—126 (англ.).—Показано, что при нагревании в течение 10 час. с обратным холодильником pH р-ра с 0,1 *M* конц-иями сахара и лимонной к-ты понижается с 2,68 до 2,5. При увеличении отношения кол-ва к-ты к кол-ву сахара снижение pH увеличивается, а при увеличении отношения кол-ва сахара к кол-ву к-ты снижение pH уменьшается. С 1 *M* р-рами получены подобные результаты. Оптич. плотность при любой длине волны и всех конц-иях возрастала до максимума за 8 час. нагревания и падала после 10 час. нагревания (вследствие выпадения осадка). Максим. потемнение наблюдалось при эквимолекулярных конц-иях сахара и к-ты. 0,1 *M* р-ры сахара и к-ты не показывают потемнения. На основе исследования УФ-спектров поглощения предполагают, что вначале образуется предшественник темного пигмента, который превращается в темноокрашенное растворимое в-во и, наконец, в коричневый пигмент. Г. Новоселова

6Н101. **Сушка яблок.** Мajсторовић Гвоздеӣ. Сушење јабука. «Пољопривреда», 1960, **8**, № 4, 34—37 (сербо-хорв.).—Приведены данные, характеризующие рост произ-ва сушеных яблок в разных странах мира. Перспективные планы развития садоводства и произ-ва значительных кол-в яблок ставят перед народным хозяйством Югославии вопрос о создании современных мощных сушилок для яблок. Описан технологич. процесс сушки яблок и принятый в Калифорнии способ классификации готовой продукции по сортам. Указаны способы упаковки. З. Лебедева

6Н102. **Упрощенный способ упаковки в атмосфере инертного газа.** Hearne J. F., Thomas R. Gas packing with simple equipment. «Food Manufacture», 1960, **35**, № 10, 420—421 (англ.).—В лаборатории испытан способ упаковки нарезанного сушеного картофеля в большие банки ($\sim$18 *л*) в атмосфере $N_2$ путем нагнетания сжатого газа из баллона через тонкую стальную трубку с отверстиями на конце, вставляемую в заполненную продуктом тару до дна. Способ дал положительные результаты в отношении скорости и полноты удаления воздуха из обрабатываемого продукта и может заменить обычно принятый способ, требующий применения дорогостоящего и сложного оборудования; трубопровод, подводящий газ, может быть применен для одновременной обработки большого числа контейнеров, содержащих различные гранулированные продукты. С. Светов

6Н103. **Изделия из бананов.** Watson Vernon K. Banana products. «Food Technol. Austral.», 1960, **12**, № 6, 341, 343, 345—346 (англ.).—Кратко описаны способы произ-ва из бананов пюре, хлопьев и пудры, отмечена возможность консервирования плодов при добавлении сахара и лимонной к-ты. Бананы, замороженные целыми или нарезанными, после дефростации быстро темнеют и теряют структуру. Пудра очень гигроскопична, слипается и темнеет. Э. Барская

6Н104. **Некоторые изменения в технологии производства соленого виноградного листа.** Атанасов Георги, Златова Павлина. Якои изменения в технологията за производство на туршия лозов лист. «Хранит. пром-ст», 1960, **9**, № 8, 33 (болг.).—Проведены опыты по произ-ву соленого виноградного листа без предварительного ошпаривания его. Нанизанный веерообразно лист сорта «Памид» помещали в бочки с рассолом, содержащим 12% NaCl, и выдерживали 48 и 72 часа под грузом. В процессе молочнокислого брожения в течение 48, и особенно 72 час., листья приобретали светло-желтый цвет. Затем листья вынимали и после 1—2 час. стекания рассола укладывали, пересыпая солью (3% NaCl на бочку), в парафинированные бочки со спец. приспособлением для равномерного распределения 10%-ного рассола в сильно уплотненной массе виноградного листа. Получали более эластичный виноградный лист с более приятным солено-кислым вкусом и ароматом свежего листа и меньшей себестоимостью, чем при старой технологии. Г. Джилавдарова

6Н105. **Кислотообразующие бактерии как консерванты растительных продуктов.** Theumann Jacques. Les micro organismes acidifiants, agents de conservation de produits végétaux. «Inds aliment. et agric.», 1960, **77**, № 3, 191—194 (франц.).—Изложены теоретич. основы сбраживания углеводов растительных продуктов уксусно- и молочнокислыми бактериями, перечислены виды микроорганизмов, вызывающие эти 2 вида брожения. Применительно к консервированию засолом маслин, огурцов (корнишонов) и капусты описаны факторы, вредящие брожению и стимулирующие его, и условия нормального брожения (аэрация, физ. состояние и хим. состав сбраживаемого субстрата, внесение в бродящую среду сахаров и чистых культур бактерий). Указаны практич. меры предупреждения

побочных брожений при засоле овощей (санитарная обработка сырья и инвентаря, контроль т-ры, соответствующее качество соли и пр.). В. Гурни

6Н106. **Каменистые клетки груш, как показатель пригодности сорта для консервирования.** Zalewski W. Zawartość komórek kamiennych w miąższu gruszek jako kryterium ich przydatności do produkcji kompotów. «Prace Inst. sadown. w Skiern.», 1959, 4, 376—387 (польск.; рез. русск., англ.).—Определение каменистых клеток и мякоти груш различных сортов проведено органолептически и модифицированным микроскопич. методом Говарда. Органолептич. оценки груш определенного сорта не совпадали с данными, полученными для того же сорта по методу Говарда. Предложен весовой метод определения каменистых клеток груш, заключающийся в растворении оболочки клеток в реактиве Швейцера, сборе каменистых клеток на стеклянном фильтре и взвешивании. Полученные данные показали небольшое расхождение между двумя параллельными определениями в трех сортах груш. Г. Павлова

6Н107. **Консервирование сахарной кукурузы.** Vagunda J. Konservujeme cukrovou kukuřici. «Vyživali-du», 1960, 15, № 8, 125—126 (чешск.).—Приведены данные, характеризующие содержание питательных в-в в консервированной сахарной кукурузе (К) и зеленом горошке. Данные указывают на ценность К, убранной в молочной зрелости. Наилучший момент для уборки наступает при содержании в К 24% сухого в-ва и 17% нерастворимых в спирте в-в. Приведена зависимость содержания растворимых сахаров от продолжительности хранения до консервирования. Хранение больше 6 час. не допускается стандартом. Консервированная сахарная К пригодна для изготовления вкусных и питательных блюд. В Чехословакии в ближайшее время появится большое кол-во кукурузных консервов, что связано с разрешением проблемы автоматизации срезания зерен с початков. З. Смелый

6Н108. **Факторы, оказывающие влияние на процесс бланширования овощной фасоли.** Mundt J. Orvin, McCarty. Factors affecting the blanching of green beans. «Food Technol.», 1960, 14, № 6, 309—311 (англ.).—Установлено, что длительность бланширования овощной фасоли (ОФ) несколько колеблется в зависимости от ее сорта. Она составляет 4,30—5,95 мин. при 88° и 2,52—3,23 мин. при 93°. Малое влияние оказывают климатич. условия выращивания ОФ, т-ра охлаждающей воды, содержание солей в воде для бланширования и степень зрелости ОФ. Из резюме авторов

6Н109. **Песок в консервированной садовой землянике.** Dickinson D., Raven T. W. Sand in canned strawberries. «Analyst», 1960, 85, № 1012, 521—523 (англ.).—Показана возможность удовлетворительного удаления песка мойкой ягод в воде. Установлено, что присутствие в консервированной землянике песка в кол-ве 100 *мг/кг* в среднем и 100—200 *мг/кг* в 10% образцов не ощущается потребителем. Г. Новоселова

6Н110. **Применение метода парных сравнений при изучении различий во вкусе вареных овощей.** Gordon Ioan, Noble Isabel. Application of the paired comparison method to the study of flavor differences in cooked vegetables. «Food Res.», 1960, 25, № 2, 257—262 (англ.).—Органолептический метод парных сравнений исследуемых образцов после предварительного изучения некоторых вопросов методологич. характера (степень однородности оценок разницы вкуса партией дегустаторов, чувствительность партии к вкусу испытываемых объектов, отклонения при повторных испытаниях) применен при изучении различий во вкусе вареной в кипящей воде или на пару капусты — белокочанной, цветной и спаржевой. Установлено, что образцы всех видов капусты, сваренные на пару, обладают более «острым» вкусом, сравнительно с теми же образцами, сваренными в кипящей воде, способ обработки паром практически не оказывает влияния. С. Светов

6Н111. **Поведение электролитически луженой белой жести в качестве материала тары для консервов растительного происхождения, богатых белками, содержащими серу (особенно для консервов из горошка).** Barbieri Giulio, Milanese Giovanni, Rosso Silvio. Comportamento della banda stagnata elettrolitica come contenitore per conserve vegetali contenenti composti solfoproteici (con particolare riguardo al piselli) «Ind. conserve», 1960, 35, № 2, 104—106 (итал.; рез. англ., франц., нем.).—Установлено, что сернистые соединения (в тех случаях, когда они образуются) располагаются исключительно на расширительных кольцах крышек. При изготовлении банок для консервов растительного происхождения с белками, содержащими серу, необходимо применять крышки с малым кол-вом расширительных колец или без них. Следует избегать обозначений путем выдавливания. Для указанных продуктов вполне пригодна белая жесть типа Ferrostan № 75 (слой олова 17 *г/м*²) в случае защиты лаком, устойчивым к воздействию соединений, содержащих серу, и отсутствии механич. повреждений слоя лака. Н. Мяздрикова

6Н112. **Механизированная печь для обжарки на предприятии «Раковский».** Чучев М. Механизирана пържилна пещ в ДИП «Раковски». «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 8, 23—24 (болг.).—Описана механизированная печь (приведена схема поперечного разреза печи), работающая на жидком или полужидком топливе. Производительность печи 400—600 *кг* ломтиков баклажанов в 1 час. Принцип действия печи: кассета, наполненная ломтиками баклажанов, подается в наполненную растительным маслом ванну (400 *л*) при т-ре 150—160°. Обжаривание продолжается 3 мин., а весь процесс 7—8 мин. Г. Джилавдарова

6Н113. **Концентрированные соки западноиндийской вишни.** Benk E. Konzentrierte Säfte der Acerola Westindische Kirsche. «Industr. Obst- und Gemüseverwert.», 1960, 45, № 12, 283—285 (нем.).—Приведены хим. состав сока и концентратов западноиндийской вишни. Установлено высокое содержание аскорбиновой к-ты и незначительное других витаминов. Отмечено, что вследствие высокой цены и недостаточно хорошего вкуса применение этих концентратов в пищевой пром-сти очень ограничено. Н. Мяздрикова

6Н114. **Испытания плодоягодных соков и концентратов.** Kardos Ernő. Gyümölcslevek és sürítmények vizsgálati adatai. «Konzerv-és paprikaipar», 1960, márc.-ápr., 47—51 (венг.; рез. нем., русск.).—Консервная пром-сть ВНР в 1959 г. вырабатывала яблочный, виноградный, персиковый, абрикосовый соки, плодоягодные нектары (купажированные плодовые соки с мякотью) и томатный сок, которые по составу, вкусовым качествам и внешнему виду пригодны для произ-ва в больших размерах. М. Мяздрикова

6Н115. **Задачи молочной промышленности в предстоящем семилетии.** Зотов В., Молочн. пром-сть, 1959, № 1, 1—5

6Н116. **Развитие и размещение молочной промышленности Белоруссии.** Фещенко Ф. С. В сб. «Вопр. геогр. Белоруссии». Вып. I. Минск, 1960, 93—112.—Обзорная статья. Библ. 12 назв. А. П.

6Н117. **Молочный завод в Бергене.** Hansen Robert. Bergensmeieriet. «Nord. mejeri-tidsskr.», 1960, 26, № 8, 152—158 (датск.)

6Н118. **Стафилококки в молочной промышленности.** McCoy Elizabeth. Staphylococcal problems in the dairy industry. «Milk Prod. J.», 1959, 50, № 12, 14, 16 (англ.).—Популярная статья о роли в молочной пром-сти стафилококков, вызывающих пищевые отравления. Они могут вызывать воспаление вымени у коров, что связано с уменьшением удоев и даже вы-

браковкой животных; могут быть причиной пищевых отравлений при потреблении молока (сырого, пастеризованного и сухого) и молочных продуктов (сыров). Отмечено, что образуемые в молоке при развитии стафилококков токсины не разрушаются при пастеризации. В. Богданов

6Н119. **Определение маммококков в сыром молоке.** Хрулькевич А. «Молочн. пром-сть», 1960, № 10, 29.—Изложены результаты определения содержания маммококков, вызывающих горький вкус сыра, на сыродельных з-дах Северного Кавказа в молоке, поступившем с молочнотоварных ферм, в сборном молоке и в молоке, взятом из сырных ванн перед внесением сычужного фермента. Больше всего маммококков содержалось в жаркое время в молоке, полученном в степной зоне. Г. Джилавдарова

6Н120. **Бактериальная обсемененность и ухудшение качества рыночного молока. II. Значение *Pseudomonas* как бактерий, вызывающих порчу молока.** Gyllenberg Helge, Eklund Eva, Antila Matti, Vartiovaara Unto. Contamination and deterioration of market milk. II. Significance of pseudomonads as deteriorating bacteria. «Acta agric. scand.», 1960, 10, № 1, 50—64 (англ.).—Установлена зависимость стойкости охлажд. молока от наличия бактерий, образующих к-ту, и бактерий, растущих на аммонийно-лактатном агаре. Вторая группа бактерий развивается в охлажд. молоке (4—8°) значительно быстрее и они оказывают большее влияние на стойкость молока. Среди бактерий, растущих на аммонийно-лактатном агаре, в охлажд. молоке сильнее развиваются *Pseudomonas;* поэтому эта группа бактерий играет наиболее важную роль в ухудшении качества охлажд. молока. Помимо прямого влияния на стойкость молока, они оказывают и косвенное влияние, создавая при своем развитии благоприятные условия для последующего роста бактерий, образующих к-ту. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 5Н107. В. Богданов

6Н121. **Исследование действия пластинчатого аппарата для ультравысокой температурной обработки молока. IV. Сравнение экспериментальной и вычисленной эффективности уничтожения спор *Bacillus stearothermophilus*.** Burton H., Franklin J. G., Williams D. J., Chapman Helen R., Jean A., Harrison W., Clegg L. F. L. An analysis of the performance of an ultra-high-temperature milk sterilizing plant. IV. Comparison of experimental and calculated sporicidal effects for a strain of *Bacillus stearothermophilus* «J. Dairy Res.», 1959, 26, № 3, 221—226 (англ.).—Разработан метод, позволяющий рассчитать бактерицидный эффект установок для стерилизации молока при высокой т-ре. Вычисление действия установки произведено на основании данных, полученных при лабор. опытах с *Bac. subtilis* и *Bac. stearothermophilus.* При сравнении вычисленных данных с результатами прямых опытов не наблюдалось больших расхождений. Ч. III см. РЖХим, 1959, № 24, 88308. В. Б.

6Н122. **Методы определения посторонних веществ.** Lawrence A. J. Extraneous matter — methods and standards. «Austral. J. Dairy Technol.», 1959, 14, № 3, 134—136 (англ.).—Описана методика, широко применяемая в Австралии для определения механич. примесей в молочных продуктах. К 15 *г* образца прибавляют 250 *мл* 10%-ного р-ра Na-цитрата при т-ре 75°, перемешивают в течение 2 мин. при скорости вращения мешалки 6000 об/мин, фильтруют через воронку с диском, фильтрующая поверхность которого имеет диам. 1,25 *см*, промывают ацетоном и после подсушивания определяют класс загрязненности сравнением со стандартными дисками. Трудно растворимый сухой сыр до фильтрации выдерживают в водяной бане при т-ре 50°. Казеин смачивают водой, растворяют в 10%-ном р-ре буры и выдерживают в кипящей водяной бане до растворения. Н. Брио

6Н123. **Нейтральный реактив для производственного определения жира в сепарированном молоке и продуктах с низким содержанием жира.** Macdonald F. J. A neutral reagent for the routine determination of fat in separated milk and low-fat products. «Analyst», 1959, 84, № 1005, 747—749 (англ.).—Для определения применяют бутирометр для обезжиренного молока. В состав реактива входят (в %) тринатрийцитрат (I) 5, Na-салицилат (II) 5, динатрийэтилендиаминотетраацетат (III) 1, Твин-21 (Т) 0,5 и технич. денатурированный метанолом спирт 25. Для приготовления реактива Т растворяют в спирте и переносят в мерный сосуд. Растворяют III в горячей воде, нейтрализуют по фенолфталеину. В этом р-ре растворяют I и II, сливают в тот же мерный сосуд и доводят водой до метки, pH реактива 7,8. В бутирометр вносят 10 *мл* реактива и 10,94 *мл* исследуемого продукта, далее поступают так же, как при определении с применением $H_2SO_4$. Центрифугирование, подогревание повторяют до получения совпадающих результатов. При показании <0,1% жира поправка +0,05, 0,1—0,2% жира +0,02, >0,25% жира — поправка не вносится. Среднее отклонение не превышало 0,036%. Н. Брио

6Н124. **Приготовление стандарта для анализов лимонной кислоты.** Marier J. R., Boulet M. Preparation of a standard for citric acid analysis. «J. Dairy Sci.», 1959, 42, № 11, 1885—1886 (англ.).—При определении лимонной к-ты в молоке пользуются стандартным р-ром лимонной к-ты, приготовление которого представляет значительную трудность. Исследована возможность приготовления стандартного р-ра из $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$, так как безводная и моногидратная форма кристаллич. лимонной к-ты неустойчивы. Соль получена перекристаллизацией при регулировании т-ры и давления. Состав соли проверен анализом двух образцов. На основании анализов установлено, что для приготовления стандартного р-ра лимонной к-ты необходимо брать 76,4712 *г* $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ на 1 *л* воды. Л. Нагорнова

6Н125. **Поправка к формуле Флейшмана для расчета сухого вещества коровьего молока в Польше.** Laskowski Kazimierz. Poprawka do wzoru Fleischmanna dla obliczania zawartości suchej masy mleka krowiego w Polsce. «Prace Inst. przem. mleczarsk.», 1959, 6, № 3, 42—50 (польск.; рез. русск., англ.).—В 1760 образцах молока определено содержание сухого в-ва методом высушивания. Сравнение полученных данных с расчетными данными, полученными по ф-ле Флейшмана, показало, что последние являются несколько завышенными в среднем на 4,5%. В связи с этим в ф-ле коэф. 2,665 заменен на 2,5 и получена следующая ф-ла: $r = 1,2f + 2,5[(100d - 100)/d]$. Статистически вычисленное отклонение при расчете сухого в-ва молока по предложенной видоизмененной ф-ле Флейшмана от данных, полученных методом высушивания, составляет ±2,8%. Проверка расчетных данных содержания сухого остатка в молоке по ф-лам Зайковского и Рёдера, показала, что ф-ла Зайковского дает завышенные результаты на 4,5%, ф-ла Рёдера на 8,0%. По резюме автора

6Н126. **Различные молочные продукты, производимые в восточных странах и требующие улучшения технологии с применением современного оборудования.** Khurody D. N. A description of various eastern dairy products, the manufacture of which could be improved by modern equipment. 15th Internat. Dairy Congr. Vol. 4. Sec. 4—6. London, 1959, 2146—2149 (англ.; рез. франц., нем.).—Характеристика произ-ва восточных молочных продуктов [типа топленого масла (ги), сгущенного молока (с содержанием в %: 30 молочного жира, 20 лактозы, 20 белков, 5 зольных в-в и 25 влаги) (кхоа), восточных сладостей из сыворотки (шрикханд) и сметаны (рабри)]. Е. Праведная

**6Н127. Ускорение процесса производства нежирного творога.** Геймур С. «Молочн. пром-сть», 1960, № 11, 28.—Изложена новая технология произ-ва нежирного творога, разработанная Винницкой н.-и. лабораторией молочной промышленности. А. П.

**6Н128. Контроль качества бактериальной закваски.** Маненкова А., Залашко Л., Дерябина Е. «Молочн. пром-сть», 1960, № 10, 10—12.—Разработаны простые методы быстрого и точного определения в закваске ароматообразующих бактерий по продуктам их жизнедеятельности — углекислоте и ацетоину с диацетилом. Для определения углекислоты 20 *мл* производственной закваски в пробирке (диам. 15 *мм*) помещают в кружку с холодной водой и нагревают до 90°, отмечая уровень поднятия сгустка. При содержании в закваске углекислоты, что свидетельствует о наличии *Str. diacetilactis* и *Str. paracitrovorus*, сгусток становится губчатым и поднимается над сывороткой с 0,6 до 2—3 *см* и более. При отсутствии углекислоты сгусток или не поднимается или поднимается незначительно (на 0,3—0,5 *см*), не имеет ясно выраженной губчатости. Для определения ацетоина и диацетила 3 капли фильтрата закваски смешивают с 3 каплями 40%-ного р-ра KOH. При наличии в закваске ацетоина и диацетила через 10—15 мин. появляется ясно выраженное розовое окрашивание. Вместо фильтрата можно использовать сыворотку при определении углекислоты. Методы применимы к закваске, не содержащей кишечной палочки и дрожжей, также образующих углекислый газ и ацетоин. Г. Джилавдарова

**6Н129. К микробиологическому определению витамина $B_{12}$ с *Ochromonas malhamensis* в свежем и сухом молоке.** Antener Ilse. Zur mikrobiologischen Vitamin-$B_{12}$-Bestimmung in Frischmilch und Milchpulvern mit Ochromonas malhamensis. «Internat. Z. Vitaminforsch.», 1959, 29, № 4, 357—369 (нем.).—Описано применение культур *Ochromonas malhamensis*. Приведен состав питательных сред и описан аппарат для культивирования *Ochromonas malhamensis* при определенных условиях освещения. Для экстракции витамина к смеси 25 *мл* свежего или восстановленного молока с 25 *мл* буферного р-ра (6,8 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ + 500 *мл* воды) и 25 каплями 1%-ного р-ра NaCN при т-ре 60° добавляют суспензию 0,5 *г* папаина в 10 *мл* воды и выдерживают при этой т-ре 1 час, стерилизуют в текучем пару 10 мин. После охлаждения доводят pH до 4,6, доводят объем до 200 *мл* и фильтруют. 17,5 *мл* фильтрата при pH 5,5 доводят водой до 50 *мл*, отмеривают в пробирки по 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,2; 3,0; 4,0 *мл*, прибавляют до 4 *мл* воды, вносят в каждую 1 *мл* питательной среды и после 10 мин. стерилизации при 0,5 *атм* вносят культуру *Ochr. malhamensis* при 28° и инкубируют 63—72 час. при этой же т-ре. Измерение мутности производят в спектрофотометре Бекмана при 580 *мμ*. Стандартом служит р-р витамина $B_{12}$. В свежем молоке содержание витамина $B_{12}$, определенное этим методом, составляло 5,2 $\gamma \pm 0,6$ в 1 *л*, в сухом молоке 2,2—3,5 γ в 100 *г*; таким образом, при произ-ве сухого молока витамин $B_{12}$ не разрушается, потери составляют всего 2—5%. Н. Б.

**6Н130. Соотношение между содержанием молочной кислоты и микроскопическим подсчетом количества бактерий в сухом обезжиренном молоке.** Velasco James, Moats W. A. Relation between lactic acid and direct microscopic counts for bacteria in nonfat dry milk. «J. Dairy Sci.», 1959, 42, № 11, 1785—1791 (англ.).—В результате исследования 50 проб сухого обезжиренного молока (СОМ) распылительной сушки и обработки полученных данных установлены следующие коэф. корреляции между содержанием молочной к-ты (I) и бактериальной обсемененностью СОМ: при определении кол-ва I ионообменным методом 0,828, методом Ling 0,838, методом Davidson 0,810 и методом Golden State 0,844. Первый способ определения кол-ва I оказался наиболее точным, но длительным, второй наиболее быстрым. Полученные результаты подтверждают, что при повышенном содержании I бактериальная обсемененность СОМ выше. Г. Титов

**6Н131. Характеристики тугоплавких триглицеридных фракций оболочек жировых шариков и молочного жира коровьего молока.** Thompson M. P., Brunner J. R., Stine C. M. Characteristics of high-melting triglyceride fractions from the fat-globule membrane and butter oil of bovine milk. «J. Dairy Sci.», 1959, 42, № 10, 1651—1658 (англ.).—Фракция триглицеридов с высокой т-рой плавления (ФТГ) выделена из спирто-эфирного экстракта оболочек жировых шариков и из спирт. экстракта молочного жира. ФТГ характеризовалась йодным числом в пределах 4,8—5,0; числом омыления 200—202, т. пл. 50,0—52,5° и спектральной кривой в УФ-области, в области, близкой к ИК-области, и в ИК-области на участках 220—340 *мμ*, 1,6—3,1 *мμ* и 2—14 *мμ*. Состав жирных к-т ФТГ определен методом газовой хроматографии их метиловых эфиров (в мол.%): $C_{10}$ 0,1; $C_{12}$ 0,9; $C_{14}$ 11,0; $C_{16}$ 59,6, $C_{18}$ 16,5; $C_{18}$ с 1 двойной связью 5,6, $C_{18}$ с 2 двойными связями 0,4, $C_{18}$ с 3 двойными связями 0,2 и неидентифицированных к-т 5,8. Сравнением с хроматограммами известных жирных к-т было установлено, что состав ФТГ жира и оболочек жировых шариков одного и того же молока одинаков. А. Годель

**6Н132. Фильтрование сливок.** Grittal G. G., Gunnis L. F., Pickhaver G. S., Howey I., Hills G. Loftus. Filtration of cream. «Austral. J. Dairy Technol.», 1959, 14, № 3, 129—134 (англ.).—Фильтрование сливок до пастеризации имеет значительные преимущества по сравнению с проведением этого процесса после пастеризации, хотя для этого требуется предварительное нагревание их. Это позволяет избежать забивания пор фильтра белковыми в-вами и связанных с этим трудностей по удалению их, а также устраняет возможность вторичного бактериального загрязнения продукта. Т-ра нагревания сливок перед фильтрованием должна быть достаточной для перевода жира в расплавленное состояние. Удовлетворительные результаты получают при 40,5°. Для фильтра рекомендуется найлоновая ткань типа парашютной с отверстиями в 50—100 μ. Приводятся детали подходящих типов фильтров и даются указания по обращению с ними и мойке. Обсуждаются требования к фильтрующей ткани для фильтрации сливок после пастеризации. А. Годель

**6Н133. Получение сливок и изготовление масла.** Gebhardt Hermann. Rahmgewinnung und Butterherstellung einst und jetzt. «Molk.-Ztg», 1960, 14, №38, 1181—1185 (нем.).—Исторический обзор развития методов и машин для сепарирования молока и произ-ва сливочного масла. А. Титов

**6Н134. Изучение характера движения продукта в маслообразователе.** Никуличев П. «Молочн. пром-сть», 1960, № 8, 9—11.—Изучение движения продукта в маслообразователе при помощи р-ра красителя (метиленового синего), вводимого в кол-ве 50 *мл* во второй цилиндр аппарата при его работе, показало, что наилучшая термомеханич. обработка кристаллизующегося масла достигается при установке ножей под углом 35° и ширине продуктовой щели при производительности (в *кг/час*) 450—15 *мм*, 650—22 *мм* и 850—29 *мм*. Снятый с поверхности цилиндра охлажд. слой быстро и равномерно распределяется по всей массе продукта, что приводит к интенсивной кристаллизации глицеридов и получению масла однородной консистенции. Лучшая обработка масла получается при частоте перемешивания кристаллизующейся массы 5—7 раз в 1 сек., что достигается при применении указанных барабанов при 100 об/мин. А. Прогорович

**6Н135. Хлорирование воды для промывки масла и влияние на качество кислосливочного масла, промы-**

того до pH 6,6—6,8. McDowall F. H., Singleton J. A., Le Heron B. S. Chlorination of butter wash water in relation to quality of sweet cream starter butter. «Austral. J. Dairy Technol.», 1959, **14**, № 3, 137—140 (англ.).—В практике маслодельной пром-сти для промывки масла применяется вода с содержанием активного хлора > 5 *мг/л.* Автором ранее установлено, что для промывки сладкосливочного масла можно без вреда повысить содержание активного хлора до 50 *мг/л*. В настоящей работе исследована возможность применения такой воды при промывке кислосливочного масла. К пропущенным через вакреатор и охлажд. сливкам добавляли 1—5% обычной закваски и 1—5% культуры *Str. diacetilactis.* Промывку масляного зерна производили водой с содержанием активного хлора 20—50 *мг/л*. Масло хранили 4—8 месяцев при —10° и определяли изменение его качества в сравнении с маслом, подвергавшимся промывке нехлорированной водой. Установлено, что хлорированная вода не влияла на содержание диацетила в масле до и после хранения и на альдегидное и перекисное число жира (по Шибстеду и Ли). А. Годель

6Н136. **Некоторые соображения о стойкости сливочного масла.** Jęsiak Henryk, Habaj Bronisław. Niektóre uwagi na temat trwałości masła. «Przegl. mleczarski», 1958, № 12, 8—11 (польск.)

6Н137. **Качество и стойкость непромытого несоленого масла.** McDowall F. H., Singleton J. A., Le Heron B. S. Quality and keeping quality of nonwashed unsalted butter. «Austral. J. Dairy Technol.», 1959, 14, № 3, 125—128 (англ.).—В опытных производственных условиях из одной партии сливок проведены 3 сбойки масла: непромытого соленого (НСМ), промытого несоленого (ПНМ) и непромытого несоленого (ННМ). В органолептич. оценке этих видов масла не имелось заметной разницы при экспертизе в свежем состоянии и после 4 месяцев хранения при —10°. После 8 месяцев хранения оценка масла соответственно была 93,58; 93,25 и 93,13 баллов. ННМ имело сладковатый молочный привкус, обусловленный более высоким содержанием обезжиренного молочного остатка. Установлено, что ННМ эквивалентно по качеству и стойкости ПНМ, а НСМ является наиболее стойким. А. Годель

6Н138. **Методы регулирования консистенции масла.** Dolby R. M. Methods of controlling the consistency of butter. «Austral. J. Dairy Technol.», 1959, **14**, № 3, 103—109 (англ.).—Применение шведского метода температурной обработки сливок после пастеризации (предварительное охлаждение до 8° в течение 1—2 час., нагревание до 19° в течение 4—6 час. и охлаждение до т-ры сбивания) в условиях Новой Зеландии, где максим. твердость масла бывает летом, а миним.—весной, значительно улучшает консистенцию масла при нормальной потере жира. Вполне удовлетворительные результаты достигнуты при сокращении продолжительности предварительного охлаждения до 8 сек. при 4—4,5°, что позволило охлаждение и нагревание осуществить при одном пропускании сливок через пластинчатый теплообменник. Для максим. снижения твердости масла оказалось достаточным нагревание 30—60 мин. Процесс может быть полунепрерывным при проведении темперирования в небольших ваннах, откуда сливки перекачивают через пластинчатый холодильник в сливкосозревательные ванны. А. Годель

6Н139. **Синтез и свойства различных производных жиров и молочной кислоты.** Génin G. Préparation et propriétés de différents composés dérivés de corps gras et de l'acide lactique. «Lait», 1959, **39**, № 389—390, 616—620 (франц.).—Описание синтеза шести новых глицеридов молочной к-ты. Молочную к-ту вводили в эфир в виде производного *o*-бензилмолочной к-ты. Свойства синтезированных препаратов сравнивались со свойствами уже известных соединений, выделенных из жиров. Полученные соединения могут найти применение в качестве добавок к различным пищевым продуктам. А. Годель

6Н140. **Некоторые наблюдения над слабыми и энергичными кислотообразующими вариантами *Streptococcus cremoris* и *Steptococcus lactis*, используемыми в качестве заквасок для сыров.** Carvie Ellen I. Some observations on slow and fast acid-producing variants of strains of Streptococcus cremoris and Str. lactic used as cheese starters. «J. Dairy Res.», 1959, 26, № 3, 227—237 (англ.).—При ежедневном пересеве смеси слабых и энергичных штаммов *Str. cremoris* 924 установлено, что клетки обоих штаммов энергично образуют молочную к-ту, независимо от начального соотношения между штаммами. Наличие углекислоты улучшает рост *Str. cremoris.* При правильном отборе чистые культуры *Str. lactis* и *Str. cremoris* могут поддерживаться при ежедневных пересевах длительное время. Сублимационный метод сушки вполне пригоден для сохранения первоначальных свойств чистых культур молочнокислых бактерий, входящих в состав заквасок. В. Богданов

6Н141. **Действие Hibitane (хлоргексидин) на культуры заквасок для сыров.** Keagh Barbara P. Effect of «Hibitane» (chlorhexidine) on cheese starter cultures. «Austral. J. Dairy Technol.», 1959, 14, № 3, 148 (англ.).—При соблюдении условий применения дезинфицирующего в-ва Hibitane при обмывании вымени коров перед доением оно не вызывает ослабления заквасок для сыров. Однако более высокие дозы вызывают подавление развития микрофлоры заквасок. В. Богданов

6Н142. **Зависимость между термической обработкой молока, содержанием сухого обезжиренного остатка, а также содержанием хлористого кальция и плотностью сычужного сгустка обезжиренного молока.** Dill C. W., Roberts W. M. Relationships of heat treatment, solids-not-fat, and calcium chloride to the curd tension of skimmilk. «J. Dairy Sci.», 1959, **42**, № 11, 1792—1799 (англ.).—Ухудшение плотности сычужного сгустка в результате нагревания молока 30 мин. при 62°, а также низкого содержания сухого обезжиренного остатка можно исправить или добавлением сухого обезжиренного молока, или внесением $CaCl_2$. Указано, что добавление $CaCl_2$ до конц-ии > 0,08% не вызывало горьковатого привкуса в молоке. Г. Титов

6Н143. **Исследование созревания сыров при смазывании их поверхности.** Olšanský Čestmír, Maxa Vladimír. Studium zrání sýrů pod nátěry. «Průmysl potravin», 1959, **10**, № 10, 515—525 (чешск.).—Сравнена экономич. эффективность ухода за сыром при различных способах обработки их поверхности на период созревания (обычная обмывка, парафинирование, смазывание, завертка в синтетич. пленки). Установлено, что для получения максим. эффективности с точки зрения производительности труда, снижения потерь и трудовых затрат голландские сыры после выдерживания в бродильном помещении следует смазывать вазелином, моравский круглый и эмментальский сыры — льняным маслом. Рекомендуется внедрение созревания сыров в пленке из поливинилацетата. Различные способы обработки поверхности не влияли на качество сыров. Г. Титов

6Н144. **Стерилизация вкусовых добавок для плавленых сыров.** Miláček Pravoslav. Sterilace chut'ových přísad k taveným sýrům. «Průmysl potravin», 1959, 10, № 10, 541—542 чешск.).—Для стерилизации тмин промывают чистой проточной водой, заливают 3%-ным р-ром $H_2O_2$, выдерживают при периодич. помешивании 15—30 мин., отделяют зерна от р-ра процеживанием через ткань и сушат их при 30—90°. Тот же эффект достигается при нагревании сухим жаром тмина 2 часа при 140°. При выдерживании тмина с $H_2O_2$ > 30 мин. или нагревании сухим жаром > 140° его ароматич.

в-ва разлагаются. Стерилизация молотого перца и лука возможна лишь первым способом или паром в автоклаве, так как при т-ре $\geqslant 140°$ их ароматич. в-ва разлагаются. При указанных режимах микроорганизмы и их споры погибают. Г. Титов

6Н145. **Внедрение поточных линий в сыроделии.** Розанов А., Остроумов З. «Молочн. пром-сть», 1960, № 10, 4—7.—Изложены технологич. особенности поточного произ-ва сыра: резервирование и созревание молока, нормализация начального уровня молочнокислого брожения, ускорение процессов сычужного свертывания молока, обезвоживания сырной массы, прессования и посолки сыра, формование сыра переливным способом. Указаны условия эксплуатации нового оборудования: сыроизготовителей, формовочных аппаратов и пневматич. прессов с автоматич. регулированием подачи сжатого воздуха. Даны рекомендации по монтажу сыроизготовителей и работе на них, а также по формованию сыра в передвижной формовочной ванне. Приведены график работы поточной линии при переработке 14 *т* молока в смену с распределением обязанностей между рабочим персоналом цеха и схема размещения сыроизготовителей и оборудования в цехе. А. Розанов

6Н146. **Исследование кристаллических образований в сыре качкавал.** Гиргинов Т., Кондратенко. Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст Пловдив, 1960, 7, 495—503 (болг.; рез. русск., франц.).—Приведены результаты исследования состава кристаллич. образований, возникающих после 3 месяцев созревания и хранения сыра качкавал вначале в подкорковом слое, а затем во всей сырной массе. Состав кристаллов (в %): сухое в-во 77,6—82,4; вода 17,5—22,4; общий белок в сухом в-ве 29,3—42,6; растворимый белок 16,5—39,4. Содержание Ca в кристаллах в 29—42 раза превышало содержание P. Состав и содержание свободных аминокислот в кристаллич. образованиях тождественны составу и содержанию аминокислот в сыре. Г. Джилавдарова

6Н147. **Использование окислительно-восстановительных индикаторов при сравнении на кислородопроницаемость пленок, применяемых для упаковки сыра.** Dolby R. M. The use of an oxidationreduction indicator to compare the oxygen permeabilities of films for rindless cheese. «J. Dairy Res.», 1959, 26, № 3, 281—283 (англ.).—Сравнивалась степень обесцвечивания поверхности бескоркового сыра (цельного куска или нарезанного ломтиками), окрашенной 0,25%-ным водн. р-ром метиленового синего, при хранении в различных пленках. Наблюдения показали: с увеличением проницаемости кислорода через пленку окраска поверхности сыра сохраняется дольше; с уменьшением проницаемости восстановление метиленового синего, сопровождаемое обесцвечиванием, происходит скорее. Указывается на возможность ложных выводов при негерметичности упаковки и проницаемости кислорода через швы. Г. Титов

6Н148. **Об оборудовании для холодильных камер.** Burley H., Perry E. J. Cold store design. «Dairy Engng», 1960, 77, № 1, 10—11, 24 (англ.).—Обсуждается возможность использования оборудования холодильных камер кратковременного хранения бутылочного молока для длительного хранения масла и сыра. Г. Титов

6Н149. **О применении ультрафиолетового света в качестве способа определения свежести охлажденных потрошеных цыплят.** Shrimpton D. H., Stevens B. T. H. Observations on the use of ultra violet light as a method of determining freshness in refrigerated eviscderated broilers. «World's Poultry Sci., J.», 1959, 15, № 4, 362—367 (англ.).—Проведены исследования явления синевато-зеленой флуоресценции (Ф), возбуждаемой УФ-светом на внутренней полости потрошеных тушек цыплят, обработанных хлортетрациклином, при их хранении в охлажд. состоянии. Ф обнаруживается за несколько дней до того, когда порча мяса может быть определена по неприятному запаху тушек; интенсивность Ф после появления вначале возрастает, затем по достижении максимума (в условиях проведенных опытов после 8—10 дней хранения) постепенно снижается и, наконец, совершенно исчезает (в опытах в 4 случаях из 6 к 15 дню хранения). Причиной Ф является появление и развитие на мясе дрожжей *Candida zeylanoides* и *Rhdotorula mucilaginosa* и, особенно, несовершенных грибов *Pullularia pullulans*. Дальнейшие исследования по инкубации чистых культур этих микроорганизмов показали, что присутствие их не всегда сопровождается Ф; изучение специфич. условий появления Ф не производилось, поскольку признано, что Ф на мясе появляется еще на ранних стадиях его хранения и не может служить полезным показателем, предупреждающим о близкой порче обработанного антибиотиками мяса битой птицы. С. Светов

6Н150. **Мясо буйволиц.** Нешев Илия. Биволът и биволското месо. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 8, 29—30, 55, 56 (болг.; рез. русск., франц., англ., нем.).—О преимуществах применения мяса буйволиц (особенно специально откормленных) при произ-ве ряда мясных продуктов, в частности сырокопченых и вяленых колбас. Мясно отличается большей жирностью, причем жир белого цвета, со специфич. вкусом и ароматом. Обсуждается вопрос об увеличении поголовья буйволиц. Г. Джилавдарова

6Н151. **Влияние введения гексаметафосфата натрия перед посмертным окочнением мяса на его нежность и некоторые химические свойства.** Kamstra L. D., Saffle R. L. The effects of a pre-rigor infusion of sodium hexametaphosphate on tenderness and certain chemical characteristics of meat. «Food Technol.», 1959, **13**, № 11, 652—655 (англ.).—Для изучения влияния Na-гексаметафосфата (I) на pH, цвет и нежность мяса в свиные окорока, отделенные от туш сразу после убоя, в бедренную артерию вводили 23,3%-ный водн. р-р I с pH 7,65, при т-ре 38° или р-р I с различным кол-вом молочной к-ты до увеличения первоначального веса окорока на 5%. В контрольные окорока от той же туши вводили воду. Окорока хранили при 2° в течение 72 час. Наблюдалась значительная разница в нежности окороков, не обработанных и обработанных I или смесью I с молочной к-той. В окороках после введения I отмечалось массивное уплотнение мышечной ткани, а затем размягчение, в контрольных окороках — непрерывное уплотнение по всему окороку. В обработанных и необработанных окороках содержание гликогена после хранения было значительно меньше, чем при закладке на хранение. В окороках, в которые вводили I, отмечался более высокий pH, большее содержание гликогена и более темная окраска. Добавление к I молочной к-ты улучшало вкус мяса. Н. Покидова

6Н152. **О возможности регулирования процесса созревания некоторых мясных продуктов.** Ionescu T. Cu privire la dirijarea procesului de maturare a unor preparate de carne. «Ind. aliment. Prod. anim.», 1960, 8, № 3, 71—73 (рум.; рез. русск., англ., франц., нем.).—О применении некоторых бактериальных препаратов при созревании колбас. Введение их в колбасный фарш усиливает действие молочных и денитрифицирующих бактерий, снижает кол-во сахара и таким образом обеспечивает оптимальные условия для созревания, особенно сырокопченых колбас. В результате продукт приобретает приятный вкус и специфич. красный цвет. Применение указанных препаратов обеспечивает постоянно хорошее качество продуктов. Библ. 10 назв. По резюме автора

6Н153. **Изменение содержания коллагена при сухом способе тепловой обработки мяса из двух разных**

**частей туш крупного рогатого скота.** Irvin Lanell, Cover Sylvia. Effect of dry heat method of cooking on the collagen content of two beef muscles. «Food Technol»., 1959, 13, № 11, 655—658 (англ.).—Определялось содержание азота в коллагеновых волокнах двух мускулов — longissimus dorsi (LD) и biceps femoris (BF), вырезанных из 26 туш животных; результаты сопоставлялись с ранее полученными органолептич. оценками нежности соединительной ткани тех же мускулов. Содержание азота в коллагеновых волокнах LD в сыром и жареном виде значительно ниже, чем в BF; содержание его в поджаренных образцах LD и BF на 25% ниже кол-ва, содержащегося в соответствующих сырых образцах, вследствие перехода части коллагена в желатину. Органолептич. оценки нежности соединительной ткани BF были ниже оценок LD, это указывает на существование обратной зависимости между кол-вом коллагена, определяемым в условиях данного исследования, и нежностью соединительной ткани мяса. С. Светов

6Н154. **Внедрение однофазного метода замораживания мяса.** Серебряный И. «Мясн. индустрия СССР», 1960, № 5, 8.—Рассмотрены вопросы переоборудования сооружающихся крупных мясокомбинатов с холодильниками емк. 4 тыс. *т* и морозилками производительностью 84 *т* в сутки в связи с переводом морозилок с двухфазного на однофазное замораживание продуктов. При переводе морозилок на однофазный метод замораживания мощность их увеличивается на 36 *т* и высвобождаются 4 камеры охлаждения (с т-рой 0°) емк. 60 *т*. Г. Джилавдарова

6Н155. **Исследование микрофлоры мяса свиней в зависимости от продолжительности процессов убоя и обработки.** Енчев Стр. Проучване на микрофлората на закланите свине в зависимост от времетраенето на заколването. «Научни тр. Н.-и. ветеринарнохиг. и контролен ин-т живот. продукти», 1959, 1, 97—101 (болг.; рез. русск., нем.).—Исследована микрофлора мяса свиней (весом > 100 *кг*), продолжительность первичной обработки которых (от электрооглушения до разделки включительно) составляла 30, 50 и 67 мин. При продолжительности обработки 67 мин. кол-во проникшей в мясо микрофлоры из желудочно-кишечного тракта и извне было значительно больше, чем при обработке 30 мин. Из проникших в мясо микроорганизмов преобладали *Micrococcaceae* и *Enterobacteriaceae*. Кол-во *Enterobacteriaceae*, бацилл и клостридий, и главным образом условно патогенных *E. coli* и *B. proteus*, возрастает в мясе пропорционально увеличению продолжительности первичной обработки. Рекомендуется сократить продолжительность обработки туш до 30 мин. путем механизации процессов шпарки, зачистки и опалки туш. Из резюме автора

6Н156. **Влияние некоторых дезинфицирующих средств на бактериальную обсемененность и продолжительность хранения мяса.** Делчев Хр., Йорданов Ив., Вапцарова М., Славков Ил., Савов Д., Станоев Ст. Влияние на някои дезинфекционни средства върху бактерийного замърсяване и трайността на месото. «Научни тр. Н.-и. ветеринарнохиг. и контролен ин-т живот. продукти», 1959, 1, 115—118 (болг.; рез. русск., нем.).—Изучали эффективность действия р-ров 1,5%-ного хлорной извести, 0,02%-ного аммаргена и 10%-ного $CH_3COOH$, а также холодной воды при мокром туалете туш. Лучшие результаты получены при обработке туш 0,02%-ным р-ром аммаргена и 10%-ным р-ром $CH_3COOH$. Отмечена более слабая эффективность 1,5%-ного р-ра хлорной извести; после 8 дней хранения кол-во микроорганизмов на поверхности туш увеличивается. Промывка туш струей холодной воды не увеличивает срок хранения туш. Г. Джилавдарова

6Н157. **Холодильная камера для хранения свинины и говядины.** Korgaard A., Larsen H. C. Strålekølerum til svin og kreaturer. «Kulde», 1960, 14, № 4, 39—41, 45 (датск.; рез. англ.).—См. РЖХим, 1960, № 11, 44695. С. С.

6Н158. **О ветеринарно-санитарной экспертизе солонины и шпига.** Мирзоев Я. Б. «Тр. Моск. вет. акад.», 1959, 25, 217—226 (рез. англ.).—Для определения качества солонины рекомендуются следующие методы: определение содержания амино-аммиачного азота, конц-ии водородных ионов, летучих жирных к-т, флуоресценция вытяжек, цветная окислительная р-ция (ЦОР) и бактериоскопия. Рассол наиболее полно характеризуют следующие показатели: величина pH, окислительно-восстановительный потенциал, ЦОР. При исследовании солонины в небольших лабораториях можно ограничиться определением амино аммиачного азота в предельных градусах, р-цией с 5%-ной сернокислой медью в бульоне, ЦОР и бактериоскопией. Для оценки санитарного качества соленого шпига рекомендуется определение кислотного числа, перекисного числа и р-ции на альдегиды. Окончательное заключение об условиях использования солонины и шпига дается на основе всестороннего анализа показаний лабор. и органолептич. методов исследования. Резюме автора

6Н159. **Исследование различных модификаций мяса, высушенного методом сублимации.** Hamdy M. K., Cahill V. R., Deatherage F. E. Some observations on the modification of freeze dehydrated meat. «Food Res.», 1959, 24, № 1, 79—90 (англ.)

6Н160. **Новый способ вакуумной сушки мяса.** Grau R., Schultheiß A. Ein neues Vakuumverfahren zur Herstellung von Trockenfleisch. «Fleischwirtschaft», 1960, 12, № 10, 827—828, 831—832 (нем.; рез. англ., франц., исп., итал.).—Описан способ сушки (в лабор. условиях) сырого или вареного мяса в вакууме при 36° при непрерывном удалении испаряющейся влаги с применением силикагеля для дополнительной адсорбции паров. Высушенное таким способом мясо пригодно для приготовления супа, а также блюд из вареного или жареного мяса. Рекомендовано также использование для супов жидкости, остающейся после восстановления сухого мяса, содержащей водорастворимые в-ва мяса. Продолжительность процесса восстановления сушеного предварительно сваренного мяса значительно меньше, чем сушеного сырого мяса. Сушеное мясо, упакованное в вакууме или в атмосфере $N_2$, хорошо сохраняется Библ. 22 назв. Г. Джилавдарова

6Н161. **Созреватель непрерывного действия.** Бобылев С. «Мясн. индустрия СССР», 1960, № 2, 14—17.—Описание установки непрерывного действия для созревания измельченного и посоленного мяса. По спец. разработанному методу созревания жилованное мясо (охлажд. или дефростированная говядина или свинина) измельчают в волчке с диаметром отверстий решетки 2—3 *мм*. Измельченное мясо смешивают с NaCl, селитрой или водн. р-ром нитрита в мешалке с добавлением чешуйчатого льда, если т-ра мяса > 6°. Перемешанный фарш поступает в созреватель. Продолжительность посола мяса и непрерывность процесса зависят от емкости созревания. Емкость определяют по ф-ле $V = Qt_p/t_c$, где $V$ — емкость в *л*; $Q$ — вес жилованного мяса в *кг*; $t_c$ — принятое технологией время выдержки мяса в посоле в часах; $t_p$ — время работы созревателя в смену в часах. Уд вес мяса условно принят за единицу. Установка обеспечивает за две смены посол и выдержку > 13 *т* мяса. Приведена схема устройства созревателя. Г. Джилавдарова

6Н162. **Содержание соли в копченых изделиях.** Barvíř Josef. Slanost uzenářských výrobků Funfálek Augustin. «Průmysl potravin», 1959, 10, № 10, 533—535 (чешск.).—Приведены результаты серии контрольных анализов копченых мясных продуктов. Обсуждены причины отклонений содержания соли от нормы

(обычно в сторону завышения) и приведены конкретные рекомендации для улучшения технологии.

Т. Зварова

6Н163. **Контроль плотности дыма и температуры продукта в обжарочно-коптильных камерах.** Мизикин С., Чаматов С. «Мясн. индустрия СССР», 1960, № 5, 13—15.—Краткое описание дистанционного малоинерционного термометра для контроля т-ры непосредственно в продукте в процессе его обработки и подробное описание дымомера ДМ-2 для определения плотности дыма в коптильных камерах при термич. обработке колбасных изделий и свинокопченостей. Действие дымомера основано на измерении ослабления интенсивности светового потока при прохождении его через слой дыма и сравнении с оптич. плотностью стандартных нейтр. светофильтров. Приведены рисунок и схема устройства дымомера.

А. Прогорович

6Н164. **О рецептуре колбасных изделий.** Осипов В., Федорова Л. «Мясн. индустрия СССР», 1960, № 5, 31.—О пересмотре существующих рецептур колбасных изделий с учетом следующих положений: уменьшение закладки шпига в колбасу высшего и I сорта и замене его по возможности свиным и говяжьим топленым жиром; измельчение шпига, особенно для вареных колбасных изделий, на салорезках или куттерах; использование сырья, не находящего сбыта (печень, мозги, птичье мясо, свиная шкурка, говяжьи головы и т. д.).

Г. Джилавдарова

6Н165. **К быстрому определению влажности в колбасах при помощи индикаторной бумаги. Сообщение I.** Lochmann E.-H. Zum Schenellnachweis des Wassergehaltes in Würsten (besonders in Brühwürsten) mit Hilfe von Indikator-Papier. I. Mitt. «Arch. Lebensmittelhyg.», 1959, 10, № 11, 250—251 (нем.).—Разработан объективный метод быстрого определения влажности колбасы с применением мелкопористой фильтровальной бумаги, предварительно высушенной и пропитанной индикатором. Бумагу прикладывают вплотную к поверхности разреза колбасы, в местах соприкосновения с влагой она окрашивается в другой цвет. По кол-ву и размеру пятен определяют влажность колбасы. Проведены испытания двух видов индикаторной бумаги для быстрого определения влажности охотничьей колбасы и мортаделлы: 1) бумага Presto (фирма Hansens Laboratorium, Любек, ФРГ), индикатором является бромфеноловый синий; в сухом виде бумага светло-желтая, при увлажнении покрывается пятнами темно-синего цвета; 2) бумага INDIPA (Firma bactostrip A. G., Швейцария), в качестве индикатора применяется смесь продуктов конденсации замещ. сульфобензоксисоединений; под действием влаги ярко-красная бумага покрывается светло-желтыми пятнами. Установлено, что индикаторная бумага обоих видов пригодна для быстрого определения влажности колбасы с подозрением на превышение стандартного содержания влаги.

И. Шахунянц

6Н166. **Некоторые эпидемиологические факторы и этиология массового пищевого отравления колбасой метвурст.** Славков Ил., Делчев Хр., Йорданов Ив., Савов Д., Крушев Б. Някои епидемиологични фактори и етиология на масово хранително отравяне чрез метвурст. «Научни тр. Н.-и. ветеринарнохиг. и контролен ин-т живот. продукти», 1959, 1, 89—92 (болг.; рез. русск., нем.).—Из сырых колбас луканка, наденица и метвурст, вызвавших массовое пищевое отравление, выделены три типа салмонелл: 23 штамма *S. brandenburg*, 3 штамма *S. muenster* и 3 штамма *S. enteritidis*. Установлено, что инфицирование колбас явилось результатом нарушения санитарно-гигиенич. условий произ-ва (с оборудования колбасных цехов были выделены 4 штамма *S. brandenburg*, 1 штамм *S. muenster* и 1 штамм *S. enteritidis*).

Г. Джилавдарова

6Н167. **Новое в технологии мяса.** Morse Roy E. What's new in meat techology. «Meat», 1959, 51, 104—107 (англ.).—Краткий обзор новых машин, главным образом для произ-ва колбасных изделий, демонстрировавшихся на немецкой выставке оборудования для мясной пром-сти во Франкфурте в июне 1959 г. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 5Н124.

С. С.

6Н168. **Ингредиенты посолочной смеси в мясных консервах.** Kefford J. F. Curing ingredients in cured meats. «Food Preserv. Quart.», 1959, 19, № 3, 55—58 (англ.).—Изложены методы определения содержания в готовых мясных консервах поваренной соли, нитратов, нитритов и способных сбраживаться сахаров. Библ. 19 назв.

С. С.

6Н169. **Влияние металлического железа на порчу закусочных консервов из свинины.** Kempe L. L., Graikoski J. T. Effect of metallic iron on the spoilage of canned pork luncheon meat. «Food Technol.», 1959, 13, № 11, 650—651 (англ.).—Исследовано влияние добавления в мясные консервы порошка железа (3,3 *г* на 100 *г* мяса) на ускорение их порчи [рецептура консервов (в %): свинина 90,9; соль 3,6; сахар 2,7; Na-нитрат 0,014; нитрит 0,007; специи 0,028; вода 2,7]. Опыты показали, что добавление железа значительно ускоряет порчу консервов, проявляющуюся в микробиологич. бомбаже банок: признаки порчи появлялись через 3—6 дней хранения при 29°. При инокуляции консервов спорами *Clostridium botulinum* и последующей инкубации при 29° микробиологич. бомбаж банок в результате жизнедеятельности оставшихся после стерилизации микробов наступает ранее, чем в продукте образуются токсины ботулизма, предупреждая таким образом возможность отравления без явно выраженной микробиологич. порчи консервов.

С. Светов

6Н170. **Лекции по консервированию пищевых продуктов. Мясные продукты. Консервирование мяса термической обработкой.** Grever A. B. G. Leergang in het verduurzamen van voedingsmiddelen. Vleesprodukten. Het verduurzamen van vleesprodukten door verhitten. «Conserva», 1960, 8, № 12, 308—313 (гол.).—Обзор изменений мяса при консервировании нагреванием и при хранении консервов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 24, 98626.

К. Герцфельд

6Н171. **Ускоренный метод определения содержания влаги в мясопродуктах и медпрепаратах.** Сухарев Н., Булычева О., Шибанова П. «Мясн. индустрия СССР», 1960, № 5, 16—18.—Исследована возможность применения прибора ВЧ для определения содержания влаги в мясопродуктах (альбумин пищевой и технич., костная и мясокостная мука, регулятор травления КС) и медпрепарата (ронидаза, пепсин сывороточный, панкреатин, холензим в порошке и таблетках). Оптимальная т-ра высушивания большинства продуктов (навеска 2—3 *г*) 150°, за исключением пепсина и мясокостной муки; наилучшие результаты обезвоживания последних получены при т-ре 120 и 140° соответственно. Отклонения полученных данных от данных стандартного метода (высушивание при 105° до постоянного веса) ±0,1 0,4%. Продолжительность определения (считая время подготовки средней пробы) 15—20 мин.

А. П.

6Н172. **Приспособления для упаковки мясопродуктов в полимерные пленки.** Пенкин Б. «Мясн. индустрия СССР», 1960, № 5, 9—11.—Описание устройства (с приведением рисунков) и принципа действия ручного термоконтактного ролика с электронагревателем для сварки полимерных пленок для получения фигурного или неограниченного по длине шва; вакуум-упаковочной машины для штучных мясных продуктов (мясных хлебов, корейки, окороков, отрубов мяса, тушек птицы и т. д.) по методу крайовак и термоимпульсного аппарата для сварки пленок. Приведена схема устройства реле регулирования длительности импульса.

Г. Джилавдарова

**6Н173. Некоторые проблемы обработки рыбы на рыболовных судах.** Święcicki Jerzy. Niektóre problemy przetwórstwa rybnego na uprzemysłowionych statkach rybackich. «Budown. okręt.», 1960, **5**, № 5, 133—135 (польск.).—Рассмотрены вопросы, связанные с объемом переработки, механизацией и автоматизацией производственного процесса и замораживанием рыбы на рыболовных судах. Приведены схемы механизированной линии филетирования, морозильного туннеля и многопластинчатой холодильной установки.

Г. Джилавдарова

**6Н174. Исследование влияния первичной обработки рыбы сразу после вылова на качество мяса рыбы. IV. Применение льда с добавкой хлортетрациклина для консервирования сайды,** *Cololabis saira* **brevoort.** Tsuchiya Yasuhiko, Nomura Tadashi, Murase Masahiko. «Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish.», 1959, **25**, № 7—9, 569—572 (японск.; рез. англ.).—Сайду (С) тотчас после вылова перекладывали льдом с добавкой хлортетрациклина (I) в кол-ве 5 *мг/кг* таким образом, чтобы С обмывалась водой, образующейся при таянии льда. Далее С хранили в лаборатории в течение 17 дней без дополнительной добавки льда. К концу этого срока С была хорошего качества (свежий запах, желтоватая поверхность), и ее мясо имело pH 5,8, содержание азота летучих оснований 17,6 *мг%*, азота триметиламина 0,3 *мг%*. Контрольная С, хранившаяся с обычным льдом, на 8-е сутки приобрела легкий рыбный запах и ее показатели качества соответственно были 5,6; 9,1; 0,2. Спустя 2 дня хранения, в мясе С обнаружено I ~0,02 *γ/г* ткани, к концу хранения 0,16—0,34 *γ/г*. В большинстве случаев большее кол-во I обнаруживали в более крупной С и в хвостовой части тела по сравнению с анальной и брюшной. Часть III см. РЖХим, 1960, № 19, 79218.

А. Юдицкая

**6Н175. Изготовление и применение антисептического льда для транспортирования свежей рыбы.** Berescu Vasile, Cristea Silvia. Prepararea şi folosirea gheţii antiseptice pentru transportul peştelui in stare proaspătă. «Lucrările inst. cercetări aliment.», 1959, **3**, 249—260 (рум.; рез. русск., франц.).—Приведены результаты опытов по изготовлению льда с добавлением различных антисептиков ($CaOCl_2$, $CH_2O$, $NaNO_2$) для увеличения стойкости рыбы при хранении и транспортировании. Лучшие результаты получены при добавлении $CaOCl_2$ (30—35 *мг* активного хлора на 1 *л*), недостатком такого льда является коррозия металлич. тары. Опытами установлено, что тара из нержавеющей стали наиболее стойкая к корродирующему действию $CaOCl_2$ особенно в р-ре с примесью от 2% до 2‰ $Na_2SiO_3$. Корродирующее действие $CaOCl_2$ можно устранить путем покрытия металлических частей лаком на основе поливинилхлорида.

**По резюме авторов**

**6Н176. Применение биомицина для обработки свежего рыбного филе.** Сахарова Т. Н. «Рыбн. х-во», 1960, № 7, 74—77.—Проведены лабор. и полупроизводственные опыты по использованию биомицина (I) для обработки свежего рыбного филе (карпа, леща, трески). Лучшие результаты получены при обработке филе р-ром I конц-ией 50 *мг/л* (продолжительность хранения охлажд. филе увеличивается более чем в 2 раза). При обработке филе из карпа и леща р-ром I (50 *мг/л*) конц-ия его в мышечной ткани 4,6—5,1 *γ/г*. При хранении обработанного филе на льду наблюдается снижение антибиотич. активности I (на 20—22 сутки хранения при 0° кол-во I 1—1,5 *γ/г*). При варке и жарке обработанного филе I разрушается, переходя в биологически неактивное соединение.

Г. Джилавдарова

**6Н177. Применение хлортетрациклина для увеличения продолжительности хранения охлажденного рыбного филе.** Бабин Ф., Сахарова Т. «Холодильн. техника», 1960, № 4, 35—37 (рез. англ.).—Изучено бактерицидное действие левомицетина, гриземина, экмолина и биомицина [хлортетрациклина (I)] при хранении филе из карпа, леща и трески. Лучшие результаты получены при обработке филе 2 мин. р-ром I конц-ией 50 *мг/л*. Обработанное филе содержит I 4—5 *мг/кг* и сохраняется до 24 суток при 0°. В процессе хранения обработанного филе активность I значительно снижается, а после тепловой обработки I полностью разрушается.

Г. Джилавдарова

**6Н178. Опыты по применению антиокислителей при посоле сельдей.** Maciejczyk Jerzy. Próby zastosowania antyutleniaczy przy soleniu śledzi. «Przem. spożywczy», 1960, **14**, № 1, 38—40 (польск.).—В качестве антиокислителя при посоле сельдей применяли коптильную жидкость в кол-ве 1—2%. Коптильную жидкость получали при сухой перегонке дерева при т-ре 150—260°. Установлено, что коптильная жидкость тормозит процесс прогоркания рыбьего жира; привкус копчености не ухудшает вкусовые качества продукта.

З. Фабинский

**6Н179. Опыты по применению коптильной жидкости в качестве антиокислителя при посоле сельдей.** Maciejczyk Jerzy. Próby zastosowania «płynnego dymu» jako antyutleniacza przy soleniu śledzi. «Gospod. rybna», 1960, **12**, № 1, 13—16 (польск.).—См. реф. 6Н178.

**6Н180. Химическое исследование сельди** ***Clupea harengus*. III. Низкомолекулярные жирные кислоты.** Hughes R. B. Chemical studies on the herring (Clupea harengus). III.— The lower fatty acids. «J. Sci. Food and Agric.», 1960, **11**, № 1, 47—53 (англ.).—Исследованы природа летучих к-т сельди *Clupea harengus* и изменения, происходящие с индивидуальными к-тами при тепловой обработке их и при посмертных изменениях сельди. К-ты экстрагировали из мяса сельди и подготавливали образцы для анализа по схеме: мацерация фарша (20 *г*) в гомогенизаторе с 4 порциями 80%-ного этанола (по 50 *мл* каждая) → доведение объема до 250 *мл* добавлением 80%-ного этанола → фильтрация → хранение при —30° (до использования) → → очистка аликвотной части фильтрата (50 *мл*) в колонке с ионообменной смолой дауекс-2 → промывка колонки небольшим кол-вом дистил. воды → вымывание оставшихся в колонке к-т с 15 *мл* 1 н. $H_2SO_4$ → → дистилляция к-т в приборе, применяемом при анализах по микромодификации метода Кьельдаля (Markham R., Biochem. J., 1942, **36**, 790) → нейтр-ция дистил. к-т с 0,01 н. NaOH (индикатор — фенолфталеин) → упаривание до ~5 *мл* под давлением → замораживание. Газовой хроматографией и хроматографией на бумаге показано, что: 1) в 100 *г* свежей сельди, замороженной с твердой $CO_2$, содержится (в *мг*): HCOOH (I) ~1, $CH_3COOH$ (II) ~10, $C_2H_5COOH$ (III) ~0,4 и (иногда) *н*-$C_3H_7COOH$ (IV) — следы (<0,03); 2) посмертные изменения в содержании указанных к-т сначала (первые 36 час.) незначительны, а затем кол-во этих к-т резко возрастает; после 72 час. отмечается присутствие небольшого кол-ва *изо*-$C_4H_9COOH$ 0,1 *мг*/100 *г* сельди); 3) хранение во льду без антибиотиков (А), а также в присутствии окситетрациклина или хлортетрациклина (по 5 ч. на 1 млн.) показано, что А не оказывают существенного влияния на кол-ва I и II, а содержание III и IV соответственно увеличивается (в *мг*/100 *г* сельди) от 0,3 до 0,7 и от 0 до 0,3. В то же время по органолептич. показателям установлен ингибирующий эффект А; следовательно, изменения кол-в летучих к-т могут служить более надежным показателем длительности посмертного хранения сельди; 4) тепловая обработка (при 115,6°, до 5 час.) обезглавленной сельди в покрытых лаком закрытых банках из белой жести не влечет за собой существенных изменений в содержании I, II и III (наличие IV при этом не обнаружено). Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 18, 75346.

Г. Фрид

**6Н181. Влияние длительного хранения рыбных консервов на их качество.** Белоусова Г. А. «Рыбн. х-во», 1960, № 6, 69—74.—Для определения предельного срока хранения консервов без существенных изменений качества исследовали 7 партий рыбных консервов, упакованных в банки из белой луженой жести и белой жести, покрытые изнутри лаком 41Т или нелакированные. Установлено, что изменение качества консервов в значительной мере зависит от т-ры хранения их на складе. Хранение консервов при повышенных т-рах (18—20°) сопровождается усиленным переходом олова в продукт. В рыбных консервах в томатном соусе накопление олова идет значительно быстрее, чем изменение их органолептич. свойств. В исследованных консервах в томатном соусе кол-во олова достигало предельной нормы (200 *мг/кг*) через 2 года хранения, а ослабление консистенции мяса рыбы, побурение томатного соуса — только через 3 года. В консервах треска копченая в масле в нелакированных банках накопление олова идет очень быстро и через 9 месяцев хранения достигает предельной нормы. Интенсивность накопления олова в консервах в лакированных банках в 2,5 раза меньше, чем в консервах в обычных жестяных банках. Установлены предельные сроки хранения консервов (в месяцах): белуга, сазан, сельдь, бычки в томатном соусе 24; треска в томатном соусе 12; треска копченая в масле в лакированных банках 48, в нелакированных банках 3.
Г. Джилавдарова

**6Н182. Консервирование рыбы и морских беспозвоночных.** Hardy Eric. Canning fish and shellfish. «Canning and Packing», 1960, 30, № 354, 6 (англ.).—Сообщаются сведения о мировом произ-ве лососевых консервов на Аляске и в Японии, отмечается отсутствие настоящего лосося на южном полушарии и выпуск в Австралии и других странах под именем «лососевых» консервов из нелососевых рыб. Отмечается снижение произ-ва лососевых и рост произ-ва тунцовых консервов. 80% улова лосося перерабатывается на консервы. Часть лососевых консервов изготовляется без костей и кожи; указаны машины, применяющиеся при произ-ве консервов из лососевых рыб. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 5Н136.
Н. Березин

**6Н183. Контроль производственного процесса в рыбоконсервной промышленности. II. Бычки в томатном соусе.** Wierzchowski Józef, Kalinowska Zofia, Dymecki Wacław. Kontrola cyklów produkcyjnych w przetwórstwie rybnym. II. Byczki w pomidorach. «Roczn. Państw. zakł. hig.», 1960, 11, № 4, 329—334 (польск.; рез. русск., англ.).—На пяти графиках представлены результаты хим. и бактериологич. исследований консервов «бычки в томатном соусе». Приведенные результаты авторы рекомендуют в качестве норм контроля процесса произ-ва рыбных консервов в томатном соусе. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 3Н146.
По резюме авторов

**6Н184. О качестве кацуо-буси. 1. Методы приготовления бульона из кацуо-буси.** Oishi Keiichi, Tamura Yuko, Murata Kiichi. «Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish.», 1959, 25, № 10—12, 636—638 (японск.; рез. англ.).—Для заправки супа применяют экстракт, получаемый путем обработки кацуо-буси (сушеное мясо пеламиды, применяемое в качестве приправы) горячей водой. Лучшие результаты получены при обработке ломтиков кацуо-буси (3% к весу воды) кипящей водой в течение 8 мин. Для другого вида кацуо-буси применяют вторичную экстракцию, и, соединяя экстракты, получают приправу ишибан-даси. Такие экстракты, в отличие от первичных, называют полными.
А. Юдицкая

**6Н185. Водорастворимые экстрактивные вещества и коэффициент экстракции кофе.** Navellier P., Brunin R., Chassevent F., Isaac A. Extrait soluble et coefficient d'extraction du café. «Ann. falsific. et expert. chim.», 1960, 53, № 618, 326—336 (франц.).—Проведен ряд предварительных опытов по изучению влияния условий экстрагирования на выход экстрактивных в-в кофе. Навески обжаренного французским способом молотого кофе робуста экстрагировали различными способами. Установлено, что наиболее надежным методом определения кол-ва экстрактивных в-в является настаивание в течение 6 час. с водой при 80° в термостате.
В. Гурш

**6Н186. Принципиальные результаты исследовательских работ по технологии табака за период 1928—1958 гг.** Trifu I. Rezultatele principale obținute în cercetările privind tehnologia tutunului în perioada 1928...1958. «Lucrările inst. cercetări aliment.», 1959, 4, 29—37 (рум.; рез. русск., франц.).—Приведен перечень основных работ Н.-и. ин-та (Бухарест) и полученных им результатов за последние 25 лет работы. Обзор составлен в порядке технологич. процесса по уборке, сушке, ферментации и фабричной переработке табака. Библ. 69 назв.
Г. Д.

**6Н187. К вопросу о содержании карбонильных веществ неуглеводного характера в табаке.** Асмаев П. Г., Мохначев И. Г. «Табак», 1960, № 3, 35—39.—Карбонильные соединения неуглеводного характера, содержащиеся в ферментированном табаке (Т), непосредственно влияют на его качество. Обычно практикуемое определение в Т кол-ва полифенолов и углеводов по Бертрану не позволяет учесть карбонильных соединений неуглеводного характера, так как кетокислоты входят в группу полифенолов, а кетоны и альдегиды — в группу углеводов. Используя методику Валя для определения содержания карбонильных в-в, Фостера и Эстерера (см. РЖХимБх, 1958, № 4, 4697) для определения содержания глиоксиловой к-ты и разработанную авторами методику определения суммы карбонильного кислорода, а также некоторых составных частей этой суммы, авторы исследовали Т различных ботанич. сортов, отферментированные при различных т-рах (30, 50, 70°) и при разной длительности ферментации. Анализы Т, отферментированных при разных режимах, показывают, что динамика изменения в них карбонильных в-в неуглеводного характера неодинакова, и низкоградусные режимы (30—35°) ферментации дают повышенное накопление этих в-в в Т по сравнению с высокоградусными (50—70°). Приведены методики анализов.
Г. Диккер

**6Н188. К вопросу выявления размера потерь при ферментации табака.** Gheiking A. Contribuții la stabilirea consumurilor specifice în fermentarea tutunului. «Ind. aliment. Prod. veget.», 1960, 41, № 6, 185—190 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Приведен экономич. анализ различных факторов, влияющих на размер общей усушки табака (Т) и раздельно потерь сухого веса и воды при сезонной и заводской ферментации (Ф). Данные характеризуют Ф для Т типов Моловата, Гимпати, Банат, Яломице и др. Исследовано влияние следующих факторов: исходной влажности Т, поступающего на Ф, размеров тюков, окислительных р-ций в Т во время Ф, связанных с поглощением $O_2$ из окружающего воздуха, режимов Ф (т-ра и относительная влажность окружающего воздуха). На основании приведенных данных даются рекомендации по снижению потерь Т при Ф.
Г. Диккер

**6Н189. Ускорение ферментации табака путем его обработки в вакууме парами воды с применением окиси этилена или без него.** Trifu I., Mihailovici I. Grăbirea fermentării prin tratarea tutunului cu vapori de apă în vid cu și fără oxid de etilen. «Lucrările inst. cercetări aliment.», 1959, 4, 63—72 (рум.; рез. русск., франц.).—В связи с опубликованными данными о разработанном во Франции Бобье-Лепигром методе ферментации (Ф) табака (Т) с предварительным ускорением проведены сравнительные испытания

3 методов заводской Ф: по методу Бобье-Лепигра в вакууме в течение 48 час. с применением $(CH_2)_2O$ и кислорода; обычной заводской Ф при 50° режиме в течение 10—12 суток; разработанного авторами метода Ф в вакууме в течение 48—60 час. с применением пара. Испытания проводили на 6 ботанич. сортах местных Т (Джебел, Маловата, Гимпати, Яломица, Бараган и Драгашани). Вакуум доводили до снижения давления на 725 *мм* рт. ст. Качество ферментированных Т проверяли органолептически по кислородному показателю, по снижению содержания микроорганизмов и по хим. показателям (изменение содержания никотина, общего азота, белков и водорастворимых углеводов). Опыты показали, что метод авторов дает во всех отношениях результаты, не уступающие методу Бобье-Лепигра, и что при высоком вакууме изменения в Т происходят под влиянием высокой т-ры и водяных паров, а не под влиянием $(CH_2)_2O$. Поэтому для сокращения сроков Ф до 48—60 час. вместо 10—12 суток при обычной заводской Ф следует применять метод, предложенный авторами, который исключает опасность взрывов и пожаров, а также возможность отравления рабочих при использовании $(CH_2)_2O$ по методу Бобье-Лепигра. Г. Диккер

6Н190. **Применение паропреобразователя для придания табаку эластичности.** Makra Imre. Göstranszformátor alkalmazása a dohányanyagok phítására. «Dohányipar», 1960, marc., 63—64 (венг.).—Описан простой паропреобразователь (ПП), сконструированный по типу паровых аккумуляторов (ресивер) Рутса; первичный пар (из котла) поступает в ПП по давл. ~7 *ат* (~164°) и выходит, напр., при 1,3 *ат* (~106°). Пар с такими параметрами обеспечивает оптимальные условия для придания эластичности высушенному табаку. Обработанный таким образом табак равномерно эластичен и при выгрузке из сушилки практически не подвергается излому. Описанный ПП рекомендуется применять не только в сушилках, но также при ферментационных, кондиционирующих установках и на складах с кондиционированным воздухом (~25°). С. Розенфельд

6Н191. **Восстановление качества табаков, пораженных плесенью.** Gheikint A., Bercaru M. Corectarea tutunurilor mucegăite. «Lucrările inst. cercetări aliment.», 1959, 4, 73—79 (рум.; рез. русск., франц.).—Ссылаясь на работы, проведенные в СССР, авторы указывают, что порча табака (Т) вызывается развитием трех видов плесеней: *Rhizopus nigricans, Penicillium glaucum* и *Aspergillus flavus*. Рекомендуют, как наиболее дешевый и эффективный, способ обработки Т паром при дав. 2 *ат* в течение 15—30 мин. (в зависимости от степени поражения плесенями). При достижении в массе Т т-ры 100° обработанные Т пригодны для произ-ва; плесени в них полностью инактивируются, неприятный запах затхлости исчезает, листья Т теряют зеленые оттенки и краснеют, что повышает их товарный сорт. Приведены данные по повышению влажности Т при такой обработке и изменениям хим. состава Т (содержания никотина, водорастворимых углеводов и общего азота) в зависимости от длительности обработки Т паром. Г. Диккер

6Н192. **Определение кислородного показателя табака.** Бодуров Димитър. За определянето на кислородния показател при тютюна. «Бълг. тютюн», 1960, № 8, 367—372 (болг.).—Имеется ряд органолептич. показателей, характеризующих сферментированность табака (Т), но все определения по этим показателям субъективны и слабо заметны на теплых Т. Определение сферментированности Т по степени поглощения кислорода тонко размолотым и смоченным водой Т из окружающего воздуха (кислородный показатель) дает объективные и точные показатели, позволяющие характеризовать степень сферментированности Т. Описаны сосудики Смирнова для таких определений. Этот манометрич. метод требует принятия ряда мер (особенно по выравниванию т-р сосудиков) для исключения ошибок, искажающих результаты определений. Приведена инструкция по контролю сферментированности Т по кислородному показателю, рассмотрены причины ошибок и способы их предотвращения. Г. Диккер

6Н193. **Табачный дым и его фильтрование. Определение эффективности фильтрования.** Colombo Alicia Liria. Humo de tabaco, Su filtración. La determinacion de eficiencias filtrantes. «Cienc. e investig.», 1959, 15, № 4—5, 132—137 (исп.).—Исследована поглотительная способность в отношении смол и никотина применяемых фильтров, а также табака. Установлено, что табак сорбирует никотин и потому не следует выкуривать > $^2/_3$ сигареты. К. Герцфельд

6Н194. **Определение остаточного количества растворителей в эфирных маслах пряностей.** Todd Paul H., Jr. The estimation of residul solvents in spice oleoresins. Food Technol., 1960, 14, № 6, 301—305 (англ.).—Разработан метод определения остатка применяемых для извлечения эфирных масел из пряностей органич. р-рителей: метиленхлорида, этиленхлорида, трихлорэтилена, гексана, метанола, изопропанола и ацетона в отдельности и в смесях с другими р-рителями. Р-ритель смешивали с известным кол-вом толуола, содержащего бензола 2500 $\gamma$/*г*. Эту смесь анализировали методом газовой хроматографии и выход р-рителя сравнивали с теоретич. кол-вом. Во избежание осложнений из-за присутствия летучих масел (входящих в состав эфирного масла) вместо эфирного масла брали хлопковое масло и 1 *мл* каждого р-ра анализировали согласно примеру А для внесения поправок. Смеси р-рителей приготовляли в известных пропорциях и анализировали их как отдельные р-рители. Пример А. 50 *г* эфирного масла и 1 *мг* толуола (с бзл.) помещали в колбу на 250 *мл*. Добавляли 10 *г* $Na_2SO_4$, 50 *мл* воды, 2—3 *г* детергента, 3 капли пеногасителя и по методу Клевенджера отгоняли масла сначала тяжелее, а затем легче воды. В колбу, содержащую 15 *мл* дистиллята и толуола, добавляли 15 *г* безводн. $K_2CO_3$, встряхивали, охлаждали и снова встряхивали для полного экстрагирования изопропилового спирта и ацетона и перевода их из водн. в масляный слой. Слой масла осветляли и анализировали методом газовой хроматографии (кроме метанола). Для определения метанола содержимое колбы помещали в маленькую делительную воронку и сливали водн. слой в колбочку емк. 50 *мл*. Добавляли 1 *мл* 0,63%-ного водн. р-ра ацетона до конц-ии 100 $\gamma$/*г*, отгоняли 1 *мл* по Клевенджеру и проводили анализ с помощью газовой хроматографии в приборе Burrell Kromo-Tog, модель К-1. Приведены результаты определения остаточного кол-ва р-рителей в перце, сельдерее, мускатном орехе, аннато и куркуме. В. Гурни

6Н195. **Исследование свойств натто. VI. Влияние веществ, добавленных в воду для замачивания соевых бобов, на качество натто.** Hayashi Uichi. «Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol.», 1959, 37, № 9, 360—368, 35—36 (японск.; рез. англ.).—Приготовляли образцы натто (Н) (ферментированные соевые бобы), добавляя в воду для замачивания соевых бобов р-ры 44 различных в-в: к-т, аммониевых солей, солей щел., щел.-зем. и других металлов, неорганич. к-т, и исследовали качество образцов, сравнивая его с таковым Н, приготовленного путем замачивания соевых бобов в воде без добавления хим. в-в. Установлено, что в-вами, стимулирующими образование слизи в Н, являются: $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, пептон, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $MnSO_4$, $CuSO_4$, $KH_2PO_4$, $K_2HPO_4$, $Ca(NO_3)_2$ и $HPO_3$. Наблюдали тенденцию к увеличению аминокислот в 5 образцах Н, полученных при добавлении к замоченной воде $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4NO_3$, $(NH_4)_2HPO_4$, $MnSO_4$ и $CuSO_4$.

Р-ры $CaCl_2$ и NaCl в конц-иях до 1% не тормозили развития *Bacillus natto*. В. Гурни

**6Н196. Исследование кодзи для производства соуса тамари. III. О мисодаме (твердой закваске) (2).** Inoue Takashi, Tsuge Yoshimi, «Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol», 1960, 38, № 2, 64—68. 5 (японск.; рез. англ.).—Исследовано влияние воды при варке обезжиренной соевой муки на расщепление белков протеазой плесневых грибов, используемых для приготовления кодзи. Муку варили, добавляя различные объемы воды, после чего подвергали воздействию культурной плесени кодзи, а также ферментного препарата такадиастаза. Установлено, что чем больше добавлено воды при варке муки, тем легче проходило расщепление белков плесенью и такадиастазом. Однако при изготовлении кодзи для соевого соуса тамари этой закономерности не наблюдали. Мисодама (закваска, отформованная в виде цилиндриков), которую получали из муки с большим содержанием влаги, имела более плотную консистенцию, чем приготовленная из муки с низкой влажностью. Вследствие слабого проникновения в муку мицеллия, расщепление белков в первом случае проходило хуже, во втором — лучше. Некоторое подсушивание мисодамы в процессе приготовления еще более облегчало проникновение мицеллия. При работе с мисодамой для лучшего расщепления белков следует подвергать топловой обработке муку с низкой влажностью и подсушивать мисодаму в процессе изготовления. Часть II см. РЖХим, 1960, № 9, 36840. В. Гурни

**6Н197. Микродиффузионный метод определения общего азота в ферментированном соевом соусе. Сравнительное изучение этого метода и метода Кьелдаля применительно к данному объекту.** Kume Yuzuru, Imura Yoichi, Yamashita Sadatoshi, Shimatsu Toshitake. «Нихон ногэй кагаку кайси, Nippon nogei kagaku kaishi, J. Agric. Chem. Soc. Japan», 1959, 33, № 10, 862—866 (японск.).—Для ферментированного соевого соуса проведено сравнительное изучение пригодности, воспроизводимости и точности методов определения общего азота: микродиффузионного (Conwey) и стандартного по Кьельдалю, последний был предложен для данного продукта японским технич. о-вом по ферментации сои. Установлено, что метод Кьельдаля дает заниженные результаты, причем анализ ошибок показал, что последние зависят от неточности предписания для выполнения основных процедур метода. Дана пропись определения общего азота в ферментированном соевом соусе, являющаяся модификацией официального метода США. При соблюдении всех условий прописи отклонения между параллельными определениями ±0,057%. В. Гурни

**6Н198. Причина изменения цвета соли под действием ионизирующих излучений.** Ladenburg Kurt, Bloomberg, Arthur. Why A-rays discolor salt. «Food Engng», 1960, 32, № 6, 55, 61 (англ.).—Пробы соли при облучении 9,3 млн. рад приобретали цвет от коричневого до темно-пурпурного в зависимости от размера и формы кристаллов. Изменение цвета обусловлено фазовыми превращениями, происходящими в кристаллах, а не присутствием добавок и загрязнений. Г. Новоселова

**6Н199. Причины потерь йодистого калия в поваренной соли и возможность его стабилизации.** Svábenský Oldřich, Picková, Jaroslava. Příčiny ztrát jodidu draselného v kuchyňské soli a možnost jeho stabilizace. «Průmysl potravin», 1960, 11, № 9, 494—496 (чешск.).—В ряде стран KJ добавляют к соли как средство, предотвращающее заболевание щитовидной железы. При хранении соли наблюдаются значительные потери KJ. Исследованы причины, вызывающие эти потери, показано, что потери частично обусловлены миграцией KJ в направлении движения влаги в соли, наблюдающейся при относительной влажности соли >0,2% и воздуха ~75% и частично присутствием в природной каменной соли окислителей. Миграция не прекращается при добавлении других хим. в-в, ее можно исключить применением влагонепроницаемой тары. Потери, вызванные окислением, устраняются добавлением к поваренной соли 0,025% соды. Потери от действия света не играют роли. З. Смелый

**6Н200. Вещества, добавляемые в пищевые продукты.** Gee A. Halbane. Food additives. «Chem. Week», 1960, 87, № 2, 77—83, 86, 88 (англ.).—Рассмотрены вопросы, связанные с применением хим. реагентов при произ-ве сырья растительного и животного происхождения в процессе его переработки и при упаковке готовых продуктов. Освещена деятельность Управления по контролю за качеством пищевых продуктов, медикаментов и косметич. средств (США) в отношении обеспечения безвредности добавок. Г. Н.

**6Н201. Новые законодательные постановления в ФРГ о веществах, добавляемых в пищевые продукты. Часть 3. Эссенция и вкусовые композиции; облучение; мясо и мясопродукты; плоды и продукты их переработки.** Hinton C. L. The new additives regulations for Western Germany. Part 3. Essences and bases; irradiation; meat and meat products; fruit and fruit products. «Food», 1960, 29, № 344, 168—170, 172 (англ.).—Приведены перечни в-в, не разрешенных и разрешенных для применения в качестве добавок к эссенциям, и продуктов, где могут быть использованы такие эссенции. Описаны способы упаковки и маркировки эссенций согласно требованиям стандартов. Приведено краткое содержание постановления об использовании в пищевой пром-сти УФ-, β-, γ- и рентгеновских лучей. Перечислены в-ва, которые разрешено добавлять при переработке мяса и для обработки поверхности, бланширования и консервирования плодов и продуктов их переработки (пюре, джема, соков и др.). Часть 2 см. РЖХим, 1960, № 24, 98654. В. Гурни

**6Н202. Химические реагенты для пищевой промышленности, являющиеся производными сахара.** Matheus B. R. B. Chemicals for the food industry derived from sugar. «Food Technol. Austral.», 1960, 12, № 5, 267, 269—270, 273, 275 (англ.).—Рассмотрена роль производных сахаров, применяемых в качестве в-в, обладающих питательной ценностью, а также в качестве подкисляющих в-в, консервантов, эмульгаторов, смачивающих в-в, антиоксидантов, растворителей. Г. Н.

**6Н203. Получение каротина из люцерны и возможности использования его в пищевой промышленности.** Marinescu I. P., Cotuţiu M. Obţinerea carotenului din lucernă şi posibilităţi de utilizare în industria alimentară. «Lucrările inst. cercetări aliment.», 1959, 3, 125—135 (рум.; рез. русск., франц.).—В лаборатории изучали условия получения β-каротина из люцерны. Разработаны оптимальные условия сбора и подготовки сырья, технологич. режим экстракции и очистки β-каротина. Определяли изменения аскорбиновой к-ты в люцерне при сборе и ее переработке. Е. Журавлева

**6Н204. Реакция глютатиона и цистеина с синтетическими красителями.** Piekarski L., Krauze S. O reakcji glutationu i cysteiny z barwnikami syntetycznymi. «Roczn. Państw. zakł. hig.», 1960, 11, № 3, 199—202 (польск.; рез. русск., англ.).—Установлено наличие р-ций метилового фиолетового и оранжевого I с глютатионом и хризоидина с цистеином.

Из резюме автора

**6Н205. Полярографическое определение красителей, допущенных для подкрашивания пищевых продуктов.** Cerma Enrica. Sulla determinazione polarografica dei coloranti ammessi nella colorazione degli alimenti. «Rassegna chim.», 1960, 12, № 1, 13—20 (итал.).—Описан опыт полярографич. определения пищевых красителей при помощи полярографа АМЕ

при 25 ± 1° с ртутным капельным и каломельным электродами. А. Марин

**6H206. Об упаковке пищевых продуктов животного происхождения.** Sens H. Ein Beitrag zur Vorverpackung von Tieren stammender Lebensmittel aus der Sicht der Praxie. «Schlacht- und Viehhof- Ztg», 1960, 60, № 9, 320—322 (нем.); 322—323 (франц.).—Предложено на упаковке расфасованных пищевых продуктах (мясо, колбаса, сосиски, рыба и т. д.) указывать дату упаковки продукта в условиях вакуума или применять при упаковке цветные ленты, по цвету которых можно сразу определить, в течение какой декады месяца продукт упакован. Г. Джилавдарова

**6H207. О токсичности пластиков.** Hansen Søren C. Om plasts giftighed. «Arch. pharmaci og chemi», 1960, 67, № 11, 553—561 (датск.; рез. англ.).—Обсуждены причины возможной токсичности пластиков (основные ингредиенты и в-ва, добавляемые в качестве стабилизаторов и пластификаторов), применяемых для изготовления упаковочных пленок, твердой тары (стаканов, бутылок) и трубопроводов (для питьевой воды, молока). Рассмотрены соображения специалистов США, Англии, Франции, ФРГ по этим вопросам. Органами здравоохранения Дании подготовлен к изданию перечень в-в, допускаемых для использования при синтезе пластмасс. В. Гурни

**6H208. Методы определения проницаемости упаковочных материалов для жиров.** Czerniawski Bogdan, Nassalski Andrzej. Metody badań tworzyw opakowaniowych na przepuszczalność tłuszczów. «Opakowanie», 1960, 6, № 3, 9—10, 2 (обл.) (польск.; рез. англ.).—Описан метод, применяемый в ПНР для определения проницаемости пергамента для жидких масел, содержащихся в пищевых продуктах. Э. Барская

**6H209. Попадание сурьмы из эмалированной посуды в пищевые продукты.** Mazur Halina. Przechodzenie antymonu z naczyń emaliowanych do żywności. «Roczn. Państw. zakł. hig.», 1960, 11, № 3, 217—226 (польск.; рез. русск., англ.).—Установлено, что при соблюдении технологии произ-ва посуды, покрытой эмалью с $Sb_2O_3$, в пищу переходят кол-ва, значительно меньшие токсичных. Из резюме автора

**6H210. Влияние буковой древесины, используемой для тары, на качество масла, топленого жира, замороженной птицы и сахара.** Ciobanu A., Cristea S. Influenţa lemnului de fag utilizat la confecţionarea ambalajelor, asupra calităţii untului, unturii, păsărilor congelate şi zahărului. «Laucrările inst. cercetări aliment.», 1959, 3, 241—248 (рум.; рез. русск., франц.).—Для упаковки использовали ящики различных размеров, в зависимости от продукта, из пропаренной и непропаренной буковой древесины. Не отмечено органолептич. изменений упакованных продуктов под влиянием буковой древесины. Микологич. изменения наблюдались только при упаковке топленого жира, причем плесень развивалась в ограниченном размере и только на упаковочной бумаге. Физ.-хим. изменений упакованных продуктов не наблюдалось. По резюме авторов

---

**6H211. Хранение пищевых продуктов в стерильном состоянии.** Канаки Сэйсабуро. Японск. пат. 2881, 29.03.60.—Пищевой продукт помещают в емкость из синтетич. материала и откачивают воздух, затем эту емкость помещают в другую, наполненную водой, выполненную из материала, который выдерживает увеличенное давление, и герметизируют, затем производят нагревание, в результате чего давление повышается от 0,4536 до 4,536 $кг/см^2$, а т-ра водяной бани до 103—116°. При этой т-ре производят пастеризацию (стерилизацию, длящуюся от 40 мин. до 1 часа). Продукты могут храниться в течение такого же долгого времени, как и в консервных банках. Преимущества способа: легкость, экономичность, эластичность и прозрачность применяемых материалов. Ю. Жмакин

**6H212. Способ тепловой обработки баночных консервов под давлением.** Inghram Dudley H. Method for pressure cooking canned goods. Пат. США 2969436, 20.10.59.—Патентуются способ и аппарат большой производительности (8000—10 000 банок в час) для непрерывной стерилизации консервов (К). Герметически укупоренные банки с К поступают в вертикальную колонну, наполненную жидкостью, в которой банки тонут; с нижним концом этой колонны сообщается горизонтально расположенная труба, наполненная горячей жидкостью, нагретой до т-ры, необходимой для тепловой обработки К; в этой трубе банки перемещаются конвейером по направлению ко второй горизонтальной трубе, наполненной охлажд. жидкостью, не сообщающейся с жидкостью в первой трубе и имеющей уд. вес, при котором банки в ней всплывают (такой жидкостью может быть, напр., охлажд. водн. р-р $CaCl_2$). В этой трубе банки перемещаются ко второй вертикальной колонне, наполненной той же охлажд. жидкостью; банки, всплывшие в верхнюю часть колонны, удаляются из аппарата. В промежутке между 2 горизонтальными трубами создают воздушную пробку, разобщающую находящиеся в них жидкости, с давлением воздуха, уравненным с давлением, создаваемым столбами жидкостей в вертикальных колоннах. С. Светов

**6H213. Устройство для копчения пищевых продуктов.** Умиути Рёкити. Японск. пат. 8396, 17.09.59.—Патентуется камера для копчения продуктов, на задней стенке которой смонтированы дымогенератор и вентилятор, подающий дым в верхнюю часть камеры по двум переменного сечения каналам, откуда он через отверстия у стен поступает в коптильное отделение. Камера имеет дымоотводящую трубу с регулируемой заслонкой. Пол имеет уклон со сборником для отвода конденсата. Ю. Жмакин

**6H214. Аппарат для стерилизации пищевых продуктов.** Abrams Victor R. Food sterilizer. [W. F. and John Barnes. Co.]. Пат. США 2909985, 27.10.59.—Патентуется аппарат для непрерывной стерилизации жидких и полужидких продуктов (напр., молока, супов, соков, пюре и др. до их укупорки в стерильную тару) путем смешивания со стерилизующей средой (предпочтительно с насыщ. паром). Продукт под давлением поступает снизу через отверстие в дне вертикального цилиндра и, ударяясь о горизонтальную отражательную пластину, разбрасывается по радиусам. В это же время через ряд отверстий в нижней части боковой поверхности цилиндра поступают тангенциально направляемые струи насыщ. пара, который перемешивается с продуктом, образуя турбулентно движующуюся равномерно подогреваемую конденсирующимся паром смесь, направляемую расположенными здесь вертикальными перегородками в верхнюю часть цилиндра. По оси цилиндра возвратно-поступательно движется стержень, снабженный расположенными на определенном расстоянии (по вертикали) друг от друга лопастями с искривленной поверхностью, предназначенными для местного перемешивания и направления по извилистому пути поднимающейся по цилиндру смеси; с лопастями соединены кольцеобразные скребки для очистки при их движении внутренней поверхности цилиндра. К нижнему концу стержня прикреплены упомянутые выше вертикальные перегородки, предупреждающие круговое движение смеси и направляющие ее вверх: внизу к этим перегородкам присоединен кольцевой скребок для очистки стенок смесительной части цилиндра, высота скребка рассчитана так, чтобы он при его возвратно-поступательном движении не закрывал одновременно все входные отверстия для пара. В верхней части цилиндра находится выпускное отверстие с клапаном, регулирующим

давление внутри цилиндра. Смесь продукта и пара по выходе из цилиндра через трубу с насадкой поступает в резервуар с пониженным давлением; на дно его оседается стерилизованный материал, а конденсированный пар из смеси удаляется вследствие испарения через трубопровод, соединенный с источником, создающим в резервуаре вакуум. В аппарате предупреждается расслоение стерилизуемого продукта, сопровождаемое обычно неравномерным прогревом всех слоев продукта и пригоранием к стенкам. С. Светов

6Н215. **Продукт для удаления накипи и коррозии нагревательной аппаратуры.** Camille César Delvigne J. Produit pour l'élimination et la protection du tartrage et de la corrosion des appareils thermiques. Франц. пат. 1201836, 6.01.60.—Аппаратуру обрабатывают составом: дистил. воды 75 *л*, сахарозы 30 *кг*, Na-бикарбоната 10 *кг*, декстрина светлого 1 *кг* и порошка цикория 500 *г*. В. Реутов

6Н216. **Способ непрерывного охлаждения риса после паровой варки.** Йонэкава Эйтаро. Окимасамунэ сюдзо кабусики кайся]. Японск. пат. 8899, 2.10.59.—Для непрерывного охлаждения риса применена сетчатая бесконечная лента с длиной в рабочей части 2,5 *м* при ширине 1 *м*, на которую сваренный рис поступает слоем в 4 *см*. Охлаждение производится подаваемой форсунками водой, которая одновременно промывает его для снижения липкости зерен. Цикл прохождения по ленте равен 30 *м* и дает 2,8 $м^3$ охлажд. риса. Ю. Жмакин

6Н217. **Производство искусственного риса с содержанием аминокислот.** Хори Масатака, Танинака Акира. [Такэда якухин когё кабусики кайся, Ниссэй сэйдун кабусики кайся]. Японск. пат. 8885, 2.10.59.—Смесь (в %) из 90 пшеничной муки, 10 крахмала, 35 воды и 5 р-ра лизина (от веса теста) замешивают, производят выпаривание в течение 5 мин. при 108°. Из полученного теста на машине типа Макарони изготовляют зерна искусств. риса. При изготовлении блюд рекомендуется искусств. рис примешивать к натуральному в кол-ве 2,5%, что способствует увеличению содержания лизина в рисе. Ю. Жмакин

6Н218. **Полировка и хранение риса.** Като Такудзи. Японск. пат 3811, 18.04.60.—Неочищенный рис разной твердости, предварительно отсортированный, загружается в склад, оборудованный перфорированными трубчатыми змеевиками, установленными через 30—50 *см*, в которые подают воздух заданной т-ры и влажности. По достижении влажности ~15% рис подвергают очистке и протравке, после чего он поступает на дальнейшее длительное хранение в тот же склад. При этих условиях не образуется плесень и не происходит разрушение зерна. Указывается, что предлагаемый метод хранения риса отличается простотой, экономичностью и не требует капитальных затрат. Ю. Жмакин

6Н219. **Очистка бобов.** Сиракава Умэёси. Японск. пат. 478, 7.02.59.—Бобы предварительно погружают в слабый водн. р-р щелочи. Затем их пропускают через зазор между двумя вращающимися шероховатыми поверхностями из пластмассы, где с бобов снимается кожура. Очищ. бобы промывают водой, нейтрализуют к-той и сушат. Ю. Жмакин

6Н220. **Производство вермишели.** Судзуки Рюити. Японск. пат. 3833, 18.04.60.—К пшеничной муке или смеси ее с гречневой мукой в нужном кол-ве добавляют воду, пищевую соль для получения теста, которые раскатывают на доске и при помощи спец. формовочной планки с круглыми ножами режут вручную, затем сушат. Предлагаемый способ упрощает процесс изготовления вермишели, позволяет сократить необходимые затраты труда, уменьшает отходы. Ю. Жмакин

6Н221. **Получение водно-жировой эмульсии для добавления в тесто.** Накаока Каокори, Мицунага Синдзи, Араи Сюдзи, Симада Тэцуо, Каваи Дзюн, Умэдзава Мицугу. [Нихон юси кабусики кайся]. Японск. пат. 8886, 2.10.59.—В 30—70 вес. ч. животного или растительного жира эмульгируют 0,05—0,5% лецитина, 0,5—2% моноглицерида жирной к-ты, 0,1—2% эфира жирной к-ты и сорбита (к общему весу) (состав I). Отдельно к 70—30 воды добавляют 0,05—0,5% (в % к 100 вес. ч. полученного продукта) соли щел. металла и жирной к-ты, 0,01—0,1% дегидроуксусной, 0,01—0,1% глутаминовой, 0,01—0,005% лимонной к-т, растворимый в воде эмульгатор, консервант, буферный р-р (состав II). Полученные составы (I, II) смешивают и эмульгируют при 40—80°, получая эмульсию типа М:В, добавляемую в тесто. Полученная эмульсия отличается большой стабильностью. Применение эмульсии позволяет упростить дозировку ингредиентов и достигнуть равномерного распределения жира в тесте. Ю. Жмакин

6Н222. **Сушеные порошкообразные дрожжи и способы их производства.** Parker Richard L. Powdered yeast product and method of making same. [Carnation Co.]. Пат. США 2921854, 19.01.60.—Для получения свободно текущих порошкообразных дрожжей с высокой смачиваемостью и дисперсностью в воде, сухие дрожжи подходящие рас (напр., видов *Saccharomyces cerevisiae* или *Torulopsis utilis*) в мелко раздробленном виде (порядка 4—20 μ) опрыскивают из сопла водой. Отдельные частицы дрожжей склеиваются друг с другом, образуя агрегаты по размеру значительно большие первоначальных частиц с влагосодержанием 16—35% (предпочтительно 23—27%). Их обезвоживают, не нарушая приобретенную структуру, до влажности ≤8,5%; в результате получают гранулированный, свободно текущий продукт, который может быть использован для обогащения других пищевых продуктов или как корм для скота в виде водн. дисперсий или в прессованном виде. К дрожжам до их влажной обработки может быть примешано в кол-ве 5—20% сухое молоко. Приведены схематич. чертеж и описание аппарата для произ-ва патентуемого продукта. С. Светов

6Н223. **Смесь для «воздушных» мучных изделий.** Johnson Ernest W. Puffed goods mix. [General Mills, Inc.]. Пат. США 2919986, 5.01.60.—Для изготовления мучного кондитерского теста (типа эклер) предлагается вместо заваривания муки во время изготовления применять заранее приготовленные смеси, основными компонетами которых являются: клейстеризованные крахмал (напр., пшеничный или кукурузный) или мука; неклейстеризованный легко текучий окисленный крахмал с инактивированными ферментами; шортенинг. Кол-ва первого и второго компонентов берут в пределах 25—45% (предпочтительно 30%) каждого, кол-во шортенинга 15—50% (препочтительно 40%) от веса смеси. Кроме указанных компонентов, смесь может содержать также сухой яичный порошок. Клейстеризованный крахмал может быть, напр., в виде измельченных до прохода через сито № 170 (по стандартной США классификации сит) хлопьев. Сравнения свойств готовых изделий были проведены с применением смесей из различных крахмалов или муки при соотношении основных компонентов 30:30:40 с добавкой малых кол-в соли. К сухим смесям были добавлены вода и свежие яйца для образования теста. Измерения объема и органолептич. оценка полученных продуктов (симметричность формы, цвет корки, размеры и характер образованной полости и т. п.) показали, что продукты, в которых клейстеризованной и неклейстеризованной фракциями были крахмалы, оказались лучшими сравнительно с продуктами, в которых частично или полностью была применена мука. Изделия, приготовленные по обычно применяемому методу и с заваркой пшеничной муки, оказались наихудшими по качеству. С. Светов

**6Н224. Улучшение заквасок для хлебопечения.** Perfectionnement aux levains utilisés en boulangerie. [Alphonse Barthlen]. Франц. пат. 1220436, 25.05.60.—Сущность изобретения заключается в изменении состава заквасок. В состав заквасок входят жидкие хлебопекарные дрожжи, соль, мед и уксус. Качество теста остается хорошим и когда оно хранится при т-ре не выше 0°. Хлеб приятного вкуса, с хрустящей корочкой и не черствеет несколько дней. Л. Лютик

**6Н225. Устройство для непрерывного производства закваски и теста.** Kříž Antonín, Vlk Jiří, Štědronský Václav. Zařízení pro nepřetržitou výrobu kvasu a těsta. Чехосл. пат. 91599, 15.09.59.—При существующих способах получения закваски и теста имеет место нежелательное смешивание неготовой закваски с готовой, что вызвано неравномерностью движения закваски у стенок и в центре сосудов. Предложена установка, позволяющая устранить этот недостаток. Закваска в вертикальном цилиндрич. сосуде принудительно продвигается вверх, обтекает помещенную в центре сосуда конич. воронку и через зазор между краем воронки и внутренней стенкой цилиндрич. сосуда перепадает в воронку, откуда отбирается для дальнейшей обработки. З. Смелый

**6Н226. Автомат для деления теста на куски равного веса.**—Machine automatique à débiter de la matière pâteuse en quantités de même poids. [André Delhommeau]. Франц. пат. 1191998, 22.10.59.—Автомат для деления по весу теста состоит из бункера с валками (в нижней его части), которые захватывают и передают массу на нижерасположенный желоб, откуда тесто поступает на диск весов, к ножу для отрезания кусков спускающейся с желоба массы и эжектору, расположенному под ножом; немного выше уровня диска весов, для сбрасывания с диска взвешенных кусков теста в приемник. Качающееся коромысло весов при помощи передаточного механизма соединено с фотоэлектрич. системой и посредством нее управляет чередующимся перемещением по прямой линии (взад — вперед) ножа, горизонтальное лезвие которого находится на уровне нижней части желоба. Нож совершает перемещение в два такта; первое положение ограничивает кол-во спускающейся с желоба массы теста и тем усиливает чувствительность взвешивания. Особое механич. устройство предусматривает арретирование весов непосредственно после отрезания и сброса куска. Эжектор, закрепленный на том же подвижном устройстве, что и нож, покрыт с передней стороны полоской из фетра. Верхний край полоски закреплен в фиксированной точке, нижний — имеет эластичное крепление. При поступательном движении кусков полоска поднимается перед эжектором снизу вверх, облегчая отлипание теста от диска. В. Гурин

**6Н227. Устройство для производства печенья «Каринто».** Тада Кумэсабуро. Японск. пат. 2844, 22.04.59.—Для произ-ва печенья применена камерная печь, обогреваемая двумя форсунками. Продукцию в печь загружают в сетчатых корзинах. Корзины на роликах перемещаются к выходному отверстию, где они по наклонной плоскости скатываются к приемной воронке, в которую ссыпается готовый продукт. Ю. Жмакин

**6Н228. Метод изготовления бисквитных кондитерских изделий.** Сирагами Кадзумару. [Итисуга Ванти]. Японск. пат. 1791, 5.03.60.—Смешивают просяное желе (в вес. ч.) (110) и сахар (100), дают закипеть в небольшом кол-ве воды (40) и небольшими порциями, растирая, добавляют к взбитому с медом (100) и солью (по вкусу) яичному белку (8—12); после тщательного перемешивания добавляют к маслосодержащему основному продукту (маслу, сыру, шоколаду, молоку) и выдерживают при т-ре ~80° до образования кремообразной массы, затем добавляют воду (20), желатину (7), перемешивают и взбивают до образования пенообразной массы, после чего заполняют в формы. Получаемый продукт отличается большим содержанием жира, не затвердевает и не изменяет своего качества при хранении в течение длительного времени. Ю. Жмакин

**6Н229. Получение порошкового лецитина из бобов для булочных и кондитерских изделий.** Токунага Тосиити, Йоситоми Кадзухико, Акиока Акихико. [Ниссэй сэйю кабусики кайся]. Японск. пат. 8884, 2.10.59.—К соевому молоку, полученному из бобов, обезжиренных методом экстракции при низкой т-ре, примешивают пищевой жир, в который добавлено небольшое кол-во бобового лецитина и неионное поверхностно-активное в-во типа моноглицерида, эмульгируют, сушат распылением, в результате чего получают порошковый лецитин из бобов, применяемый при изготовлении булочных, кондитерских изделий, лапши. Пример. Порошок из обезжиренных методом экстрагирования бобов насыпают в воду, взятую в 10-кратном кол-ве, и дают закипеть, отфильтровывают, отделяют твердый остаток, получают 8 *кг* соевого молока (с содержанием твердого остатка 7,5%), добавляют 2 *кг* соевого лецитина (содержание воды 80—85%, нерастворимого в ацетоне остатка 13—17%, растворимого в ацетоне остатка 2—3%), 100 *г* рафинированного масла кокосовых орехов, 10 *г* олеинмоноглицерида, и выдерживают при перемешивании при 25—30° до получения эмульсии с однородной структурой. После сушки в распылительном аппарате получают ~1 *кг* готового порошкообразного продукта. Приводится его состав; вода 5,8%, содержание компонентов, растворимых в эфире, 43,5% (фосфатидов 29,9%), сухого обезжиренного в-ва 50,7% (белка 30,2%). Рекомендуется для лучшей диффузии соевого порошка в воде регулировать pH соевого порошка путем экстракции р-ром щелочи, благодаря чему получают р-р натриевой соли казеина бобов. Ю. Жмакин

**6Н230. Способ обжарки бобов какао и других подобных веществ.** Paul Jeanson. Procédé de torréfaction du cacao et autres denrées. Франц. пат. 1203959, 22.01.60.—Бобы какао (БК) на конвейере из редкой хлопчатобумажной материи пропускают между верхним и нижним электродами ВЧ-тока (10—60 *мгц*). В результате быстрого прогревания БК теряют большую часть влаги и других летучих в-в. Плоские сетчатые электроды установлены на воронках с трубами, из которых нижняя соединена с аспиратором. Теплый воздух, предварительно используемый для охлаждения генератора, просасывают через обжариваемые ядра, и удаляют выделяемые газообразные продукты. Указаны преимущества обжарки ядер ВЧ-током. Дана схема установки. В. Реутов

**6Н231. Улучшение заменителя масла какао.** Best Ronald Lobley, Crossley Antony, Paul Stanley, Pardun Hermann, Soeters Cornelis Johannes. Improvements in or relating to cocoa-butter substitutes. [Unilever Ltd]. Англ. пат. 827172, 3.02.60.—В изделия вместо масла какао (МК) вводят фракции пальмоядрового масла (ФПМ) с йодным числом ⩽ 45 (предпочтительно ⩽42), с точкой размягчения 30—45° (предпочтительно 30—40°). Фракционной кристаллизацией из ПМ удаляют 50% (предпочтительно 60%) низкоплавких фракций (Ф) глицеридов. Желательно удалять также Ф с высокой т-рой плавления, т. е. Ф, содержащие полностью насыщ. глицериды (5—15% от веса ПМ). Для удаления низкоплавких Ф достаточно одной кристаллизации (но лучше 2), для высокоплавких ⩾ 2. Р-ритель — безводн. ацетон (I) (влаги ⩽ 1%); возможно применять другие р-рители, напр., безводный эфир. Для удаления низкоплавких Ф при 1-й кристаллизации кол-во I должно быть 3—10 *мл* на 1 *г* масла, т-ра 3—6°. Кол-во I может быть уменьшено при увеличении числа кристаллизаций или числа промывок. Кристаллизацию

можно производить в покое и при перемешивании. Осадок отфильтровывают под давлением или при разрежении, промывают I с т-рой на 1—2° ниже т-ры кристаллизации. Для удаления высокоплавких Ф берут I 4—20 *мл* на 1 *г* масла, т-ра кристаллизации 15—30°, ФПМ можно применять смешивая с МК. Эффективность применения ФПМ увеличивается при смешивании с растительными жирами (Ж) (особенно Ж Борнео), которые изменяют кривую охлаждения ФПМ, приближая ее к кривой охлаждения МК. В добавляемых Ж должно быть высокое содержание (50—60%) триглицеридов, содержащих один радикал ненасыщ. жирных к-т и 2 радикала насыщ. жирных к-т, полученных из пальмитиновой или стеариновой к-т. Остаток Ж составлен из ди-ненасыщ. глицеридов и из нескольких процентов тринасыщ. или три-ненасыщ. глицеридов. Радикалы ненасыщ. жирных к-т в основном нормальные *цис*-формы 9,10-олеиновой к-ты. Радикалы стеариновой к-ты образуют минимум 50% радикалов насыщ. к-т ди-насыщ. глицеридов (в лучших Ж для добавления — 75%). Миним. кол-во растительных Ж, добавляемых в ФПМ, может быть 20%, или, в зависимости от их и ФПМ свойств 50—75%. Возможно применение смеси, состящей из ФПМ, МК и растительных жиров. Приведено 11 примеров. Пример. 400 *г* рафинированного дезодорированного пальмоядрового масла смешивают с 4 *л* I, смесь нагревают до 35°, помещают в холодильник при —3° на 3 суток. Образующиеся кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают и промывают 1 *л* I при —3°. Остатки I отгоняют под вакуумом. Выход 183 *г*, йодное число 35,9. Е. Журавлева

**6Н232. Формы для изготовления шоколада и пралине.**—Alvéoles ou moules destinés à la fabrication des chocolats, pralinés, etc. [C. F. Gheysen], Бельг. пат. 557618, 11.03.60.—Предложено формы изготовлять из листов термопластичной массы путем обычной механич. обработки их: штампованием, выдуванием, формовкой под разрежением и т. п. В. Реутов

**6Н233. Способ изготовления шоколадных изделий.** Simon Hervey. Procédé de fabrication de chocolat cacao, sucre et applications similaires. Франц. пат. 1205072, 29.01.60.—Установка состоит из цилиндра с поршнем и с воронкой, в которую насыпается шоколадный порошок (ШП). Поршень приводится в движение электромотором через редуктор. При обратном движении поршня из воронки в цилиндр падает порция ШП, который при прямом движении поршня подвергается сжатию, превращается в плотную массу и выдавливается через отверстие любой формы в передней части цилиндра. Получаемая шоколадная лента автоматически режется на кусочки требуемой длины. В качестве примера описывается получение шоколадных сигарет. Дается схематич. рисунок. В. Реутов

**6Н234. Способ быстрого охлаждения изделий из крема и шоколада.** Auguste Martin. Procédé de congélation rapide des crèmes et chocolats glacés. Франц. пат. 1202099 7.01.60.—Камера (К) имеет двойные стенки. В пространстве между ними установлены холодильные трубы. Рабочее помещение К в противоположных концах сообщается с пространством между стенками. Воздух, забираемый вентилятором в одном конце К, омывает холодные трубы и, сильно охлажденный, выходит в другом конце К. Достигается быстрое охлаждение изделий, поставленных в камеру. Дана схема. В. Реутов

**6Н235. Стабилизированные глазури и их приготовление.** Bulter Robert W. Stabilized icings and preparation. [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2914410, 24.11.59.—Патентуется способ приготовления неувариваемой глазури (Г), состоящей из сахара, пенообразователя и стабилизатора — водорастворимой карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Г готовят трех видов: сухие смеси для домашнего применения, содержащие и не содержащие жир; сухие смеси для применения кондитерами и типа маршмелоу для домашнего применения. КМЦ может применяться в виде жидкости, пасты, твердого в-ва в кол-ве 0,05—5% от конечного веса Г или 0,075—7,5% от веса смеси. Лучшие результаты получают при применении КМЦ со степенью замены (кол-во ОН-групп в каждой ангидроглюкозной единице целлюлозы замещенных эфирными группами) 0,6–1,2. Удовлетворительные результаты получены при применении КМЦ со степенью замены 0,2—17. Приведено 6 примеров с указанием рецептур и режимов приготовления. Применяли Na-соль КМЦ. Указано на возможность применения всякой щел. и аммонийной соли КМЦ. Вязкость 1% водн. ее р-ра 2500 *спуаз*. Г, приготовленные с КМЦ, сравнивали с Г, приготовленными по тем же рецептурам, но без добавления КМЦ. Применение КМЦ увеличивает стойкость Г. В примерах по изготовлению Г, содержащей жир, она при добавлении КМЦ оставалась стойкой 168 час.; Г без добавления КМЦ засахарилась через 72 часа. Г других типов при добавлении КМЦ оставались стойкими 72 часа, структура контрольных образцов изменялась через 24 часа. Е. Журавлева

**6Н236. Способ упаривания или уваривания сахарных масс, в особенности карамельных и мармеладных.** Solich Robert. Verfahren zum Eindampfen bzw. Einkochen von Zuckermassen insbesondere Bonbonmassen und Marmeladen. Пат. ФРГ 906886, 18.03.54.—Патентуется способ уваривания сахарных сиропов в аппарате с непрерывнодействующей греющей частью, непрерывнодействующей испарительной частью (вакуум-камерой) и периодически разгружаемым сборником. Приведена схема аппарата. Г. Н.

**6Н237. Метод производства глюкозных конфет.** Тамаки Томохира. Японск. пат. 9982, 11.11.59.—К глюкозе в порошке добавляют мед и изготовляют маленькие шарики, служащие корпусами конфет; корпуса помещают во вращающийся дражировочный котел, на них разбрызгиванием наносят несколько слоев расплавленного сахара. После охлаждения поверхность конфет покрывают слоем шоколада или какао с примесью вкусовых в-в. В дражировочном котле поддерживается т-ра ~40°. Предложенный способ отличается большой экономичностью. Ю. Жмакин

**6Н238. Способ усовершенствования выработки шоколадных конфет с влажными плодами и устройство для осуществления этого способа.** Seyfferth Karl, Röttger. Verfahren zur Verbesserung der Herstellungsbedingungen von feuchte Fruchteinlagen enthaltenden Pralinen und Anlage zur Ausübung dieses Verfahrens [Fa. Wilh. Schmitz-Scholl]. Пат. ФРГ 1063022, 21.01.60.—Предложено плоды (П) типа спиртованной вишни замораживать перед раскладкой их в шоколадные формы (ШФ) для устранения вытекания жидкости и слипания. Перед воронкой машины, раскладывающей П по формам, устанавливают морозильную камеру, пройдя которую П могут раскладываться обычными раскладочными машинами в ШФ. Для оттаивания П ШФ обдувают теплым воздухом, подаваемым через форсунку, установленную над транспортером за раскладочной машиной. Около форсунки смонтировано прижимное устройство, придавливающее оттаившие П ко дну ШФ. Дана схема устройств, смонтированных в обычной поточной линии выработки спиртованной вишни в шоколаде. Е. Журавлева

**6Н239. Получение сухой начинки из бобов.** Оянси Тосиясу. Японск. пат. № 9983, 11.11.59.—К свежим соевым бобам прибавляют сорбит, глицерин, гликоль и другие многоатомные спирты, карбоксиметилцеллюлозу, препарат для придания вязких свойств, напр. Na-альгинат, нагревают при перемешивании и перетирании, после чего сушат при ~65° до влажности 15%. К полученному добавляют Na-соль циклогексилсульфаминовой к-ты, искусств. сладкие в-ва, напр.

сахарин, и получают сухую начинку. Пример. Смешивают (в *кг*): свежих соевых бобов 100,70%-ного р-ра сорбита 50, поваренной соли 2, карбоксиметилцеллюлозы 1, нагревают до кипения при одновременном перемешивании и перетирании, после чего сушат при 100—150° в барабанной сушилке, измельчают, смешивают с 1,5 Na-соли циклогексилсульфаминовой к-ты и получают готовый продукт. Ю. Жмакин

**6Н240. Производство крема для кондитерских изделий.** Минами Мантаро. [Хария сэйка к. к.]. Японск. пат. 3839, 18.04.60.—При изготовлении крема, главными компонентами которого являются сахар и просяное желе, их смешивают с белком яйца, K-тартратом, сорбитом и агаром и нагревают при перемешивании. Пример. Предварительно, в течение 2 час. растворяют 15 *г* агара, затем добавляют 1,312 *кг* сахара и 225 *г* просяного желе и в течение некоторого времени нагревают при 125°, затем добавляют 1,1 *г* яичного белка и перемешивают при 67—70°, после чего добавляют смесь 5,6 *г* K-тартрата, 45 *г* сорбита и 1,8 *г* ароматич. в-ва, перемешивают, дают остыть и получают стойкий крем. Крем не вызывает большого увеличения вязкости кондитерских изделий и позволяет получить продукт со значительно более долгим сроком хранения, чем при применявшихся ранее способах. Ю. Жмакин

**6Н241. Способ изготовления жмыха из арахисовых семян.** G. Calil, M. Guernier. Procédé de fabrication d'un tourteau pour l'alimentation humaine à partir de graines d'arachide. Бельг. пат., 536283, 2.01.59.—Хорошо подсушенные семена арахиса, освобожденные от скорлупы и красной оболочки, прессуют для отделения большей части масла. Жмых тем или иным способом измельчают в тонкий порошок и нагревают несколько минут при 80—120°. Порошок, напр. в виде таблеток, рекомендуется в качестве пищевого белкового продукта. Для повышения пищевой ценности можно добавлять к нему азотсодержащие продукты животного происхождения, минер. соли, витамины. В. Реутов

**6Н242. Метод получения состава, содержащего ацетоглицерид для покрытия пищевых продуктов.** Юки Эцудзи, Канэкуни Сэйсиро, Хата Тюта. Японск. пат. 2882, 29.03.60.—Для изготовления в-ва, предохраняющего пищевые продукты от порчи в результате проникновения в них влаги, к диацетостеарину, диацетопальмитину, ацетоглицериду с т. пл. 20—45°, или к их смеси с парафином, темным воском (микрокристаллическим) или другими водоотталкивающими в-вами, добавляют поливинилхлорид, поливинилацетат, поливиниловый спирт, винилиденхлорид, полистирол, полиэтилен или другие синтетич. смолы и расплавляют или дополнительно добавляют р-ритель и эмульгатор, растворяют и эмульгируют до получения однородной смеси. Пример. На моностеарин (со степенью чистоты 91,5) действуют безводной уксусной к-той и получают ацетостеарин со следующими свойствами: т. пл. 30—31,5°, т-ра размягчения 28°, кислотное число 1,5, йодное число (по методу Виса) 0,8; число омыления 368,6 гидроксильное число 10,3, влагопроницаемость (В) 88,2. При определении В применяли метод Каппа, при котором учитывается: отношение веса проникающей воды, умноженного на толщину пленки в *см*, к площади пленки в *см*$^2$. Полученный продукт в виде пасты в качестве главного компонента содержал диацетостеарин и в небольшом кол-ве диацетопальмитин. Смешивают (в вес. ч.): полученного продукта 100, парафина 10 (т. плавл. 50°), микрокристаллич. воска (т. пл. 75—80°) 5, поливинилхлорида 2, нагревают до 150° и растворяют при перемешивании, в результате получают пастообразный продукт белого цвета с т. пл. 34,5° и влагопроницаемостью 3,4. Конфеты-тянучки, покрытые этим в-вом, не растекались при хранении в течение недели при 25° и относительной влажности воздуха 81%, в бобовой пастиле не развивалась плесень при хранении в течение 10 суток при 28° и 90% относительной влажности. Способ очень эффективен. Ю. Жмакин

**6Н243. Обработка паром плодов с тонкой кожицей.** Нохара Сабуро. Японск. пат. 8388, 17.09.59.—Свежие плоды помещают в герметич. емкость и нагревают паром, т-ру которого постепенно повышают от 50—70 до 120°. После прогревания всей массы плодов, т-ру медленно понижают. Пример. Яблоки помещают в емкость, вместе со сладкими приправами и герметизуют. В емкость первоначально подают пар при 50—70°. Примерно через 7 мин., когда размягчатся кожура и внешний слой яблока, т-ру повышают и продолжают нагревание в течение 5 мин. при т-ре ~120° до прогревания сердцевины яблока, после чего в течение ~8 мин. т-ру понижают до ~80° и вынимают готовый продукт. Обработанные плоды сохраняют высокое содержание витаминов и питательных в-в. Прогревание должно производиться обязательно в герметич. емкости и т-ра не должна превышать 120°. Ю. Жмакин

**6Н244. Способ производства плодовых соков.** Ponting James D. Preparation of fruit juices. [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2928744, 15.03.60.—Для произ-ва яблочного сока, обладающего естественным цветом и вкусом яблок, свежие плоды измельчают в присутствии добавленной чистой яблочной к-ты (I), извлекают сок, а затем освобождают его от избытка I осаждением Ca $(OH)_2$ или $CaCO_3$ или при помощи анионообменника. Пример. Измельчают 1000 вес. ч. яблок и 1 вес. ч. I. Из полученной мезги извлекают сок (отжимая через ткань), добавляют к нему $Ca(OH)_2$ до pH 3,8 и фильтруют для удаления яблочнокислого кальция. Г. Новоселова

**6Н245. Метод концентрирования плодовых соков.** Toulmin Harry A., Jr. Method of concentrating fruit juices. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2916386, 8.12.59.—Водные теплочувствительные жидкости, содержащие жидкую и твердую фазу, после стерилизации быстро охлаждают до —3,9°. Постепенно снижая т-ру, доводят ее до —23° и удаляют воду в виде кристаллов льда. Для вымораживания остатков воды т-ру резко снижают до —37,2°, удаляют вновь образовавшийся лед. Вслед за этим проводят быстрое нагревание и досушивание. Э. Барская

**6Н246. Деминерализация растворов.** Block Richard J., Wingerd Winston H. Demineralization of solutions. [The Borden Co.]. Пат. США 2830905, 15.04.58.—Патентуется процесс деминерализации колл. р-ров, в частности, получение молока с низким содержанием натрия и калия при сохранении большей части естественного содержания кальция в молоке. Молоко подвергают электродиализу с применением ионопроницаемых селективных мембран и абсорбирующего к-ту ионообменника, находящегося в контакте с молоком. pH молока в процессе электродиализа поддерживают ~7, чтобы избежать выпадения белка. При патентуемом процессе удаляется 99% K, 95% Na и 33—50% Ca. Н. Брио

**6Н247. Метод определения содержания жира в молоке.** Roeder Georg. Verfahren zur Bestimmung des Fettgehaltes von Milch u. dgl. Пат. ФРГ, 1046373, 4.06.59.—Патентуется новый метод определения жирности молока, основанный на измерении его светопроницаемости. Для устранения влияния различной величины жировых шариков и колл. частиц белка на светопроницаемость молока предлагается пробы молока перед определением в них жира гомогенизировать ультра-звуковыми волнами и обрабатывать аммиаком. Измерительный прибор соединен с регистрирующим приспособлением, показывающим жирность молока в процентах. Е. Богданова

6Н248. **Метод и реактивы для определения жира.** Schain Philip. Method and reagents for fat determination. Пат. США 2863734, 09.12.58.—Жир, содержащийся в эмульсиях исследуемых продуктов, дестабилизируют и отделяют в виде слоя при помощи поверхностноактивных в-в, относящихся к неионитам и анионитам: полиоксиэтиленсорбитанмонолаурат (Tween) (I) и диоктил-натрий-фосфат (Tergitol) (II). Метод может быть стандартизирован для каждого вида исследуемого продукта по сравнению с абс. методами (напр., метод Розе-Готлиба). 17,5 *мл* молока, содержащего 2—5% жира смешивают в колбе Бебкока с 8 *мл* р-ра I в $CH_3OH$ (100 : 60). Затем 18 *мл* II добавляют, не перемешивая, в колбу, которую держат наклонно под углом 45°, погружая на 4 мин. в водяную баню (80°) так, чтобы уровень воды в бане доходил до половины уровня содержимого колбы. Добавляют в колбу теплой воды для заполнения градуированной трубки и через 5 мин. измеряют выделившийся слой жира. Добавление 0,2 *мл* насыщ. р-ра красителя красного О (Oil Red O) облегчает определение объема слоя жира. Н. Брио

6Н249. **Приготовление кефира с медом.** Сираива Бимпаку. Японск. пат. 8893, 2.10.59.—К цельному или обезжиренному коровьему молоку прибавляют мед с уд. в. 1,2—1,5 в кол-ве 1—5 вес.% и сбраживают бактериями *Lactobacillus parabifidus*. После получения плотного молочного сгустка и образования молочной к-ты и летучих к-т добавляют р-р пектина, и мед перемешивают. Пример. К 5 *л* цельного коровьего молока добавляют 150 *г* меда, пастеризуют при 85° в течение 30 мин., охлаждают до 37° и сбраживают бактериями *Lactobacillus parabifidus* в течение 15 час. при 37°. Получают продукт с содержанием 2,2% молочной к-ты, после чего одновременно добавляют 40 *г* пектина в 400 *мл* воды и 500 *г* меда, перемешивают и добавляют 10 *мл* смеси лимонной и апельсиновой эссенций в отношении 2 : 1, после чего получают готовый к употреблению напиток. Ю. Жмакин

6Н250. **Способ упаковки и кондиционирования готовых к употреблению пищевых продуктов кремообразной консистенции.** —. Système d'emballage ou de conditionnement pour la consommation sans cuiller des produits alimentaires à consistance crémeuse. [G.-Robert Siegler]. Франц. пат. 1223345, 16.06.60.—Продукты (йогурт, крем, мусс) упаковывают в квадратные, прямоугольные или круглые тубы из парафинированного картона или любого другого гибкого материала. При употреблении крышка, находящаяся на одном конце тубы, удаляется и продукт постепенно выдавливается. Г. Джилавдарова

6Н251. **Улучшение способов приготовления молочных консервов.**—. Perfectionnements apportés aux préparations lactées conservées [Rouyer Guillet & Cie]. Франц. пат. 1173709, 2.03.59.—Для улучшения вкуса, аромата и стойкости молочных консервов, вырабатываемых из стерилизованного молока, добавляют в молоко перед гомогенизацией плодовые настойки, напр. вишневку или коньяк, или ром, предпочтительно коньяк в кол-ве 0,5—8% из расчета на содержание спирта. Молоко применяется полужирное; стерилизация молока проводится при 130—150°. А. Годель

6Н252. **Способ производства сгущенного стерилизованного молока.** Wilcox Donald F. Process of preparing evaporated milk. [Foremost Dairies, Inc.]. Пат. США 2860057, 11.11.57.—Патентуется поточный способ произ-ва сгущенного стерилизованного молока без сахара с миним. изменениями цвета и вкуса, не загустевающего при длительном хранении. Карамелизация молочного сахара и вызываемые ею при обычной длительной стерилизации в автоклаве побурение и привкус топленого молока значительно ослабляются высокотемпературной кратковременной стерилизацией, а имеющаяся при такой стерилизации тенденция к загустеванию при хранении предупреждается физ.-хим. изменениями белков и солей, обусловленными трехстадийным нагревом до и после сгущения. Молоко подогревают до 115,5° в течение 2 мин., сгущают в вакуум-аппарате до 16—35% сухого в-ва (оптимум для сгущенного цельного молока 26%), сгущенный продукт нагревают в пределах от 82° в течение 10 мин. до 121° в течение 1 мин. (оптимум для цельного молока 93° в течение 5 мин.), охлаждают ниже 65° (оптимум 4,5°), стерилизуют в быстром потоке с выдержкой $\geqslant 1$ мин. и $\leqslant 3$ мин. при т-ре, обеспечивающей коэф. эффективности стерилизации $F_0 > 5$ (оптимум для цельного молока 129° в течение 2 мин.). Перед стерилизацией охлажд. сгущенное молоко нормализуют (для стандартного сгущенного цельного молока до содержания жира 7,9% и сухого в-ва 25,9%). При произ-ве сгущенных диетич. молочных продуктов, напр. сгущенного молока с низким содержанием солей натрия или с заменой молочного жира растительным, одновременно с нормализацией производят соответствующие изменения хим. состава молока. После нормализации молоко в потоке подогревают до 82°, стерилизуют, охлаждают в стерильном трубчатом охладителе до 65,5°, гомогенизируют при 280 *ати*, доохлаждают во втором трубчатом охладителе до 24° и направляют на асептич. розлив в жестяные банки и асептич. укупорку. Для молока с низкой теплостойкостью рекомендуется нагревать сгущенное молоко при 85° в течение 10 мин. и стерилизовать при 127° в течение 3 мин.; для высокостойкого молока эти т-ры увеличивают соответственно до 121° и 132°, а длительность сокращают до 1 мин. Патентуемый способ применим для сгущенных диетич. молочных продуктов, в которых жир, в том числе растительное масло, составляет 1—50% сухого в-ва. Он также применим для стерилизации гомогенизированного молока в жестяных банках. Результатами предложенной тепловой обработки являются: незначительная карамелизация лактозы, благодаря чему побурение и привкус топленого молока в 4—6 раз слабее, чем в обычном сгущенном стерилизованном молоке без сахара; расщепление казеинового комплекса со снижением поверхностного натяжения сгустка до 5—2 *г* и ниже, предупреждающее загустевание продукта при хранении в нормальных условиях в течение 9 месяцев; денатурация 90% лактальбумина и лактоглобулина с переходом в гидрофобную форму; более высокая степень конц-ии ионов кальция и магния, что способствует стабильности казеинового комплекса и предупреждению загустевания. М. Бенсон

6Н253. **Способ производства быстрорастворимого сухого молока.** Louder Earl A., Hodson Adrian Z. Instantly soluble milk powder and process for making same. [Pet Milk Co.]. Пат. США 2832686, 29.04.58.—Патентуется непрерывный способ произ-ва полностью и быстро растворимого сухого обезжиренного молока (инстант) с крупными частицами пористой структуры путем увлажнения и сушки сухого обезжиренного молока обычной распылительной шушки. Сухое молоко влажностью $< 4\%$ подается из питательного бункера через желоб в камеру. Непосредственно под желобом и немного позади него из сопел в камеру поступают струи пара давл. $\sim 8$ *ати*. Опускающиеся сплошным потоком частицы сухого молока увлажняются до влагосодержания 5,5% и слипаются в более крупные агломераты размером $> 100$ μ, причем значительная часть лактозы переходит в хорошо растворимую β-форму и располагается на или близ поверхности частиц. Ниже ввода пара в камеру поступает нагретый калорифером до 107—154° воздух, смешивающийся с увлажненным продуктом и снижающий его влагосодержание до 2—3%. Сухой продукт опускается на пол камеры, а увлажненный воздух проходит из камеры в воздухоотделитель, откуда после отделения

мелких частиц продукта удаляется в атмосферу. По сравнению с исходным сухим молоком в сухом молоке инстант общее содержание лактозы увеличивается с 50,8 и 55,8% соответственно до 52,7 и 56,7%, а β-лактозы — с 64,6 и 63,1% до 73,5 и 69,2%. Патентуемый способ улучшает растворимость других сухих молочных продуктов; сухое цельное молоко инстант растворяется быстро лишь в теплой воде. М. Бенсон

**6Н254. Процесс и аппаратура для сушки распылительным способом.** Coulter Samuel T., Townley Verne H. Method and apparatus for spray drying. [Regents of the University of Minnesota]. Пат. США 2887390, 19.05.59.—Патентуется видоизменение способа распылительной сушки молока, молочных продуктов, фруктовых соков и т. п., заключающееся в том, что, напр., молоко подается из резервуара при низкой скорости потока (0,6—30 *м/сек*), а нагретый газ при очень высокой (135—450 *м/сек*). Молоко вводится в камеру путем эжектирования горячим воздухом, чем одновременно достигается и распыление молока. Для улучшения пульверизации эжектор может иметь форму трубки Вентури; после отделения сухого продукта и обсушки использованного горячего газа последний из камеры вновь направляется к эжектору. Г. Титов

**6Н255. Состав смесей для диетического мороженого.** Bliudzius Irene D., Rockwell Norman P., Jucaitis Pranss. Dietetic frozen food composition. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2876104, 3.03.59.—Патентуется состав низкокалорийных диетич. смесей для мороженого, шербета и фруктового льда, отличающийся тем, что понижение точки замерзания, соответствующая вязкость и сладкий вкус готового продукта обеспечиваются заменой сахарозы продуктами гидролиза крахмала, сахарином и цикламатом. Примерная рецептура (в %): 1) молочный жир (МЖ) 12, сухой обезжиренный молочный остаток (СОМО) 10, полиоза (П) 15, натрийкарбоксиметилцеллюлоза 0,3, Ca-цикламат 0,2, вода 62,3 и ваниль 0,2; 2) МЖ 6, СОМО 12, П 5, сорбит 5, глицерин 2, гуммиарабик 0,128, Na-альгинат 0,128, Ca-цикламат 0,06, сахарин 0,004, вода 65,68 и вкусовые в-ва 4,0; 3) МЖ 4, СОМО 13, П 16, стабилизатор 0,26, эмульсификатор 0,10, Ca-цикламат 0,33, вода 66,06 и ваниль 0,25; 4) МЖ 1,5, СОМО 3,0, П 34,0, желатина 0,5, Ca-цикламат 0,05, вода 58,37, апельсинный сок 2,58; 5) П 25,0 глюкоза 7,0, трагант 0,4, Ca-цикламат 0,5, вода 64,52 и апельсинный сок 2,58. Г. Титов

**6Н256. Получение сухой смеси для производства мороженого.** Ниинума Хатиро. Японск. пат. 6239, 17.07.59.—Сахар растворяют в воде, нагревают до кипения, добавляют крахмал и выдерживают ~30 мин. при ~100°, затем тщательно перемешивают при −3° до получения вязкой эмульгированной массы белого цвета с большим кол-вом мельчайших пузырьков, затем сушат при распылении и получают белый порошок, применяемый при изготовлении мороженого. Пример. 562 *г* сахара растворяют в 3,6 *л* воды, кипятят в течение 20 мин., затем добавляют 94 *л* крахмала и, тщательно перемешивая, нагревают в течение 20—30 мин. при 90—105°, после чего охлаждают и тщательно перемешивают при −3° в течение 20—30 мин., в результате чего получают вспененную вязкую эмульсию белого цвета. Эту эмульсию сушат методом распыления и получают готовый к употреблению порошок. Ю. Жмакин

**6Н257. Получение сухой смеси мороженого.** Отаки Синсиро. Японск. пат. 9344, 17.10.59.—Камедь и сорбит, полученные экстрагированием из соевых бобов, растворяют в воде при перемешивании, эмульгируют и сушат распылением. Полученный порошкообразный продукт смешивают с пищевым жиром, сахаром, ароматич. в-вами, кофе, шоколадом, а также фруктовыми смесями в порошке. Полученный продукт применяют для изготовления мороженого. Пример. В 150 *л* воды растворяют 45 *кг* камеди и 35 *кг* сорбита, содержащихся в соевых бобах, эмульгируют в колл. мельнице до содержания воздушных пузырьков ~25% от объема смеси. Полученную эмульгированную смесь сушат в распылительной сушилке в струе воздуха, получают порошок, частицы которого содержат в большем или меньшем кол-ве пузырьки воздуха. Рецептура смеси мороженого (в вес. ч.): полученный продукт 8, жир в порошке 20, тростниковый сахар 42, глюкоза 30, экстракт кофе 2. Перед употреблением рекомендуется 1 вес. ч. смеси разводить в 2 вес. ч. воды. Патентуемую смесь можно хранить в течение длительного времени. Ю. Жмакин

**6Н258. Метод производства фруктового мороженого.** Хигава Такэси. Японск. пат. 9986, 11.11.59.—Напиток, содержащий кофе и какао, каплями подают сверху в рефрижераторную установку; в воздухе капли застывают в виде зерен. Полученные зерна смешивают с основной смесью мороженного, находящейся в жидком состоянии, и подвергают замораживанию. Патентуется также другой вариант, по которому дно рефрижератора делают неровным с множеством выступов. Такой способ позволяет получить зерна желаемой конфигурации, имитирующей фрукты. Ю. Жмакин

**6Н259. Способ и оборудование для автоматической стабилизации биологического созревания сливок.** Mašek Jaroslav, Haškovec Josef, Vedlich Miloslav. Způsob a zařízení k automatické stabilisaci biologického zrání smetany. Чехосл. пат. 88369, 15.01.59.—Патентуется способ стабилизации созревших для выработки масла сливок на оптимальном уровне кислотности, заключающийся в автоматич. регулировании их т-ры в сливкосозревательной ванне. Ванна оснащается охлаждающей мешалкой, приборами для определения кислотности (кондуктометром или pH-метром) и контактным регистрирующим термометром. При контакте указателей приборов на соответствующем уровне кислотности со вторым полюсом цепи охлаждающая мешалка автоматически включается. Последняя при понижении т-ры выключается, а в случае повышения вновь включается в результате действия контактного термометра. Г. Титов

**6Н260. Способ сохранения свежего натурального вкуса и аромата в молочном жире и в жирсодержащих продуктах.** Turnbow Grover D. Processes for preserving the fresh natural flavor of butterfat and products produced therefrom. [Foremost Dairies, Inc.]. Пат. США 2847310, 12.08.58.—Сухие продукты из различных компонентов молока после восстановления водой обладают специфич. вкусом, отличающимся от вкуса продуктов из свежего молока. Этот привкус зависит от тепловой обработки и присутствия серусодержащих в-в и носит различные названия (пригорелый, несвежий и др.). Патентуется способ обработки молока, позволяющий свежий молочный продукт разделить на составные компоненты в сухом или конц. виде. Эти продукты могут сохраняться длительное время и затем быть восстановленными с получением нормального шоколадного молока, сливок, мороженого и других молочных продуктов без каких-либо привкусов, несвойственных продуктам из свежего молока. Для устранения горелого привкуса к молочному жиру добавляют перед температурной обработкой ингибитор в виде конц. р-ра лактозы или других сахаров. Холодное или подогретое до 46—51,5° молоко сепарируют и получают сливки жирностью 40 или 80%. Сливки пастеризуют предпочтительно при т-рах 60—88,5° в зависимости от пастеризатора, а стерилизуют при 122—149,5°. Для предохранения от пригорелого привкуса в сливки перед нагреванием добавляют в качестве ингибитора конц. р-р лактозы в кол-ве, обеспечивающем 12% сахара в водн. фазе сливок. Остальные процессы сгущения или сушки сливок проводятся обычным путем. Обезжиренное молоко пастеризу-

ют, сгущают до содержания 50—60% воды и сушат. Содержание воды в сухом обезжиренном молоке не должно превышать 3%. А. Годель

6Н261. **Способ витаминизации пищевых жиров, главным образом масла, маргарина, молока, а также молочных продуктов.** Lempka Aleksander, Ryba Tadeusz, Sujak Stefan. Sposób witaminizacji tłuszczów jadalnych, zwłaszcza masła, margaryny, mleka ozaz przetworów mleczarskich. [Skarb Panstwa (Ministerstwo Przemyslu Miesnego i Mleczarskiego — Centralny Zarzad Przemyslu Mleczarskiego)]. Польск. пат. 39871, 15.05.57.—Для обогащения пищевых жиров каротином и одновременно для их подкрашивания применяют каротин, выделенный из растения *Hippophae Shamnoides* экстракцией очищ. маслом (арахисовое, подсолнечное, маковое). Конц-ию каротина в экстрактах определяют колориметрически. Т. Будкевич

6Н262. **Способ и устройство для регулирования содержания воды в масле при непрерывно-поточном способе выработки.** Mašek Jaroslav, Vedlich Miloslav, Mašek Antonín, Malík Zdeněk, Ječmen Jiří. Způsob a zařízení k úpravě obsahu vody v másle, získaném nepřetržitou výrobou. Чехосл. пат. 88333, 15.01.59.—Смесь масляного зерна с частью пахты после сбивания в потоке подвергается дополнительному охлаждению. Степень охлаждения регулируется в зависимости от требуемого содержания воды в масле. Для этого цилиндр маслоизготовителя непрерывного действия имеет дополнительную надставку с охлаждающей рубашкой, разделенной на две самостоятельные секции: верхняя для ледяной воды, нижняя для рассола. Регулированием притока хладагентов содержание воды в масле, по желанию, может быть снижено до 14%. Г. Титов

6Н263. **Способ осаждения сырной массы и приспособление для этого способа.** Sujak Stefan. Sposób osadzania masy serowej albumin wzglednie kazeiny oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu. [Skarb Państwa. (Ministerstwo Przemysłu Mięsnego i Mleczarskiego — Centralny Zarząd Przemysłu Mleczarskiego)]. Польск. пат. 38848, 30.06.56.—Сырную массу подвергают вибрации с достаточной амплитудой и частотой во время ее естественного осаждения и распределяют в формы, устанавливаемые на вибрационную плиту с помощью спец. приспособления, обеспечивающего равномерное распределение массы во все формы. Приведены чертежи оборудования. Т. Будкевич

6Н264. **Выпарная установка для сгущения пенящихся жидких молочных продуктов, например сыворотки.** Sujak Stefan. Urządzenie wyparne, zwłaszcza do celów mleczarskich do zagęszczania pieniących się cieczy, np. przy produkcji serwatki. [Skarb Państwa (Ministerstwo Przemysłu Mięsnego i Mleczarskiego — Centralny Zarząd Przemysłu Mleczarskiego)]. Польск. пат. 38524, 27.08.57.—Установка представляет собой закрытую камеру с находящейся в ней системой обогреваемых паром труб с возможно большей поверхностью нагрева, расположенных горизонтально одна над другой. Над трубами находится питатель в виде горизонтальной трубы с отверстиями, из которых подлежащая сгущению жидкость стекает по поверхности обогреваемых труб в расположенный под ними лоток, а оттуда по молокопроводу поступает в сборный бак. По другому молокопроводу, снабженному клапаном, сгущенный продукт из сборного бака может подаваться всасывающе-нагнетательным насосом обратно в питатель для повторного сгущения до желаемой конц-ии. Через камеру проходит ток воздуха, скорость прохождения которого усиливается спец. воздуховодом с вытяжным вентилятором. Внутренние стенки камеры покрыты составом из цемента и жидкого стекла, плитками или эмалью для придания им гладкой поверхности. Вместо закрытой камеры система труб с лотком может быть размещена на открытом воздухе под навесом. В этом случае она служит для предварительного подсгущения продукта, которое заканчивается в закрытой камере. В закрытой камере и под навесом может быть установлено несколько указанных систем, соединенных таким образом, что пар проходит через них последовательно, и питатель каждой системы соединен насосом с лотком для сбора концентрата предшествующей системы. Приведены схемы закрытой установки в продольном и поперечном сечении и установки под навесом. В. Новиков

6Н265. **Сушка сыворотки от производства швейцарского сыра.** Hull Maurice E., Lucasey James F., Hoback Dale. Drying of swiss whey. [Armour and Co.]. Пат. США 2897083, 28.07.59.—Сыворотку швейцарского сыра нельзя сушить на вальцевой сушилке, так как продукт образует густой сироп, прилипающий к поверхности вальцев и высыхающий в виде тягучих волокон. Патентуется способ приготовления сыворотки, обеспечивающий ее нормальную сушку на вальцевых сушилках. Перед сушкой к сыворотке в ванне или в потоке добавляют формальдегид в кол-ве, достаточном для предупреждения развития остаточной молочнокислой микрофлоры и повышения титруемой кислотности выше ее уровня в момент отделения сыворотки от сгустка и для установления кислотности в пределах 0,09—0,18%. Перед подачей на сушку сыворотку нагревают до 49—60°, при этом конц-ия сыворотки над вальцами выше 20% сухого в-ва. Для предупреждения бурного вспенивания продукта над вальцами в сыворотку перед сушкой добавляют уксусную к-ту. Пример. В каждую из 7 ванн с 1816 *кг* сыворотки от швейцарского сыра с содержанием 5,5—6,07% сухого в-ва и 0,10—0,12% молочной к-ты добавляли 170 *г* формальдегида. Сыворотку сушили на двухвальцевой сушилке. Через 7,5 час. получено ~72 *кг* сухой сыворотки нормального качества. Выход ~5,6%. Конц-ия сыворотки над вальцами была в пределах 9,54—14,4%. При повышенной скорости вальцев целесообразно для лучшего контроля сушки предварительно подогреть сыворотку до 49—60°. В случае особо активной остаточной микрофлоры удваивают дозу формальдегида для 1-й ванны. Для контроля чрезмерно бурного кипения сыворотки с нормальной или повышенной активностью микрофлоры достаточно внести в 1-ю ванну 170 *г* уксусной к-ты; при пониженной активности микрофлоры эту дозу вносят в каждую ванну, что увеличивает титруемую кислотность лишь на 0,01%. М. Бенсон

6Н266. **Способ производства разжимных колец для сепараторов.** Batson Arnold F., Mestdagh Jerome J. Process of manufacturing expansible sealing rings. [International Harvester Co.]. Пат. США 2828238, 25.03.58.—Патентуется конструкция и способ изготовления разжимных колец для самоочищающихся молочных сепараторов. Кольцо предназначено для закрывания и открывания горизонтальных отверстий для моющей жидкости, расположенных по окружности корпуса барабана сепаратора, приспособленного для автоматич. мойки. Формуют пустотелое резиновое кольцо круглого сечения с радиальным разрезом по всей окружности кольца для вставления пружины. Обе поверхности разреза делают шероховатыми, покрывают их резиновым клеем, которому дают высохнуть, не сближая поверхности. После высыхания клея вставляют металлич. пружину, смачивают клей, сближают и спрессовывают поверхности разреза и вулканизуют при 121—135° в течение 20—30 мин. М. Бенсон

6Н267. **Препарат для улучшения консистенции мяса и способ его производства.** York Floyd Ralph. Meat tenderizing composition and method of making. Пат. США 2857284, 21.10.58.—Патентуется новый состав и способ приготовления препарата протеолитич. ферментов, сообщающего мясу нежную консистенцию, длительно сохраняющего активность и равномерно

распределяемого в обрабатываемом продукте. Для его приготовления составляют две смеси: первая включает (в вес.%) жидкость, содержащую протеолитич. ферменты, напр. водно-глицериново-спиртовый р-р папаина конц-ией 65—97 *мг* папаина на 1,8 *г* р-ра, 3—10; конц. мясной экстракт 2—4; кристаллич. поваренную соль 5—14, абсорбирующую первые два компонента; вторая смесь в кол-ве, не достающем до 100%, предназначена для разбавления первой и состоит из 2—4 вес. ч. поваренной соли и 1 вес. ч. декстрозы или сахарозы. Кроме мясного экстракта, к первой смеси могут быть присоединены другие вкусовые в-ва и, наоборот, она может быть составлена без включения мясного экстракта. Тщательно перемешанные 1-ю и 2-ю смеси соединяют вместе и медленно высушивают, затем тонко измельчают. Пример. Состав 1-й смеси (в *г*): чеснок 128, черный перец 191, красный перец 737, ароматизирующая эссенция 1106, конц. мясной экстракт 1700; жидкий препарат папаина 1700; соль кристаллич. 2043. Состав 2-й смеси (в *кг*): поваренная соль 29,1, сахарный песок 8,6, кукурузный крахмал 2,2, Mg-карбонат 0,26. Компоненты 1-й и 2-й смеси перемешивают раздельно в механич. смесителях, жидкие компоненты 1-й смеси, в особенности ферменты, должны быть полностью поглощены кристаллами соли. Первую и вторую смесь соединяют вместе, снова перемешивают, распределяют тонким слоем на гладкой поверхности и медленно высушивают предпочтительно при т-ре $\sim 38°$; при этом в кристаллах соли отлагаются ферменты и вкусовые в-ва в твердом виде и на длительное время будет сохранена их активность. После высушивания полученный продукт измельчают до получения тонкого сыпучего порошка и в таком виде упаковывают. С. Светов

**6Н268. Способ производства сосисок.** Хори Сэйити. [Кибун кабусики кайся]. Японск. пат. 8891, 2.10.59.—Патентуется процесс произ-ва сосисок в искусств. колбасной оболочке из сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом. Фарш шприцуют в оболочки, помещаемые в спец. формы, где происходит расширение оболочки до определенного предела. В этой же форме сосиски варят при 100—120° в течение 30 мин. Этот способ произ-ва сосисок предупреждает отделение жира от белка и разрывы оболочки и сохраняет эластичные свойства продукта. Ю. Жмакин

**6Н269. Пищевые продукты с защитным слоем на поверхности и способ их производства.** Tebbens Wilke G. Coated food product and method of producting same. [Tee-Pak, Inc.]. Пат. США 2864708, 16.12.58.—Пищевые продукты, содержащие значительные кол-ва влаги (напр., колбасные изделия, плоды, овощи и др.), для удлинения сроков их хранения без существенных изменений вкусовых качеств, внешнего вида и без потери в весе предлагается покрывать пленкой, образуемой на их поверхности в результате обработки их водн. дисперсией сополимера винилиденхлорида (I) 70—85% с винилхлоридом (II) 10—25% и одним из низших алкильных эфиров акриловой к-ты [обычно метилакрилат (III)] 5—15%. Водн. дисперсия содержит 20—60% сухих в-в для образования пленки толщиной 0,013—0,051 *мм*; обработанные продукты сушат при т-ре $\sim 20°$. Пример. В 51%-ную водн. дисперсию сополимера, содержащего (в %) I 78, II 16 и III 6, помещенную в глубокий сосуд, при т-ре $\sim 20°$ погружают колбасы в оболочках из регенерированной целлюлозы; по удалении из дисперсии колбасы сушат при обычной т-ре; при этом на поверхности их образуется покрытие толщиной 0,038 *мм*. При хранении обработанных колбас в течение 7 дней при т-ре 5,5° и относительной влажности 92% в открытом ящике величины паропроницаемости колбас колебались в пределах 0,0018—0,0029 *г/см²* в открытой поверхности 24 часа; паропроницаемость контольных образцов, хранившихся в тех же условиях 0,027 *г/см²* в 24 час; внешний вид обработанных образцов был значительно лучше необработанных. С. Светов

**6Н270. Способ упаковки пищевых продуктов.** Ямамото Масадзи. [Нагахама гому когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1084, 15.02.57.—Патентуется способ упаковки колбас, сосисок и других подобных изделий. С этой целью трубку из винильных смол с внутренним диаметром, меньшим, чем максим. внешний диаметр изделия, закладывают в форму с внутренним диаметром, большим, чем максим. внешний диаметр изделия, нагревают до т-ры выше точки размягчения, но ниже точки текучести, одновременно (или после) с нагреванием нагнетают внутрь воздух, благодаря чему трубка расширяется до границ формы, после чего ее охлаждают и отверждают. Трубку обрезают до требуемых размеров, упаковывают в нее пищевой продукт, снова нагревают до вышеуказанной т-ры до плотного облегания изделия и запечатывают оба конца. Из смол применяют поливинилхлорид или сополимер винилхлорида с винилацетатом или винилиденхлоридом. В качестве пластификаторов применяют дибутилфталат, диоктиладипат, бутилфталилбутилгликолят. При необходимости добавляют краситель. Пример. 100 ч. винилхлоридной смолы, 30 ч. дибутилфталата, 3 ч. Са-стеарата, 2 ч. понсоль 2R. Патентуемый способ применим также для упаковки ветчины, сыра, рыбы, копченостей. А. Фрадкин

**6Н271. Способ консервирования цыплят в возрасте одной недели.** Миямото Сонхати, Ацуми Дзэндзиро. Японск. пат. 8890, 2.10.59.—Для консервирования цыплят в возрасте не более одной недели их предварительно вымачивают в водн. р-ре спирта сахара и соли, варят в конц. курином бульоне с добавлением вкусовых приправ и укладывают в консервные банки. Ю. Жмакин

**6Н272. Способ и приспособление для изготовления вискозных колбасных оболочек.** Szczotarski Czesław, Gałach Stanisław, Wysocki Andrzej, Alama Jan, Stadniczuk Jerzy, Wojtkowski Edward, Rutyna Rajmund, Walisiewicz Stęfan, Sękiewicz Stanisław, Kisiołek Grzegorz. Sposób i urządzenie do przedzenia sztucznych jelit wiskozowych. [Chodakowskie Zakłady Włókien Sztucznych]. Польск. пат. 41802, 2.02.59.—Прядильный р-р для получения колбасной оболочки подается внутрь трубки, где он движется под действием гидростатич. давления столба р-ра. Образующиеся газы в результате р-ции между вискозной пленкой и коагуляционным р-ром растягивают оболочку в поперечном направлении. Приведены схемы. З. Фабинский

**6Н273. Предотвращение образования кристаллов фосфата магния и аммония в рыбных консервах.** Мацумото Хироёси. Японск. пат. 6229, 17.07.59.—Для предотвращения образования кристаллов солей фосфорной к-ты в рыбные консервы из кеты, горбуши, или других рыб добавляют при укладке в банки катионообменные смолы. Пример. Треску варят 15 мин., охлаждают 7 мин., разрезают на куски и укладывают в консервные банки $\sim 227$ *г*. Между банкой и бумажной обкладкой помещают 0,9 *г* катионообменной смолы дайон SK натриевой формы, закатывают банки и стерилизуют. При хранении в течение 250—285 дней образования кристаллов не наблюдалось. Ю. Жмакин

**6Н274. Стерилизация и промывка устриц.** Ивада Киндзиро. Японск. пат. 4143, 27.05.59.—К 3%-ному р-ру поваренной соли добавляют хлорноватистокислый натрий в таком кол-ве, чтобы содержание хлора составило 150 *мг/л*. В р-р помещают устрицы без раковин, в течение 10 мин. медленно перемешивают и выдерживают $\sim 2$ часа. Р-р сливают и устрицы помещают во 2-й р-р, содержащий 10% поваренной соли с добавлением хлорноватистокислого натрия до содержания хлора 15 *мг/л*, медленно перемешивают, после чего устриц вынимают. Далее их небольшими порциями по-

мещают в 15%-ный р-р поваренной соли и перемешивают до прекращения помутнения р-ра. Патентуемый способ обработки уничтожает микроорганизмы, вызывающие кишечные заболевания. Обработка устриц способствует длительному хранению устриц в свежем виде. Замороженные после промывки устрицы можно перевозить на большие расстояния. Ю. Жмакин

6Н275. **Способ получения водорастворимого концентрата кофе.** Perech Ramon. Method of producing a water soluble coffee concentrate. Англ. пат. 836464, 1.06.60.—Зерна кофе механич. путем очищают от плодовой мякоти и интенсивно промывают водой для удаления прилипших ее остатков. Неферментированные зерна с неотделенными роговой и серебристой оболочками измельчают до гомог. массы и экстрагируют горячей водой или паром. Экстракт, освобожденный от нерастворенных в-в, окисляют $O_2$ воздуха в присутствии неорганич. катализатора, обычно $KMnO_4$ в кол-ве 0,01—0,3% от сухого веса полифенольных соединений, нагревая 1 час при т-ре на 15—20° ниже т-ры кипения воды (но не ниже, чем на 30°). При этом, одновременно с окислением полифенольных соединений, происходит коагуляция белков и конденсация их с другими в-вами. Окисленную вытяжку отфильтровывают от белкового осадка, центрифугируют, упаривают под вакуумом и концентрат высушивают на распылительных сушилках. Сушку осуществляют при возможно более низкой т-ре (т-ра отходящего воздуха $\leqslant 60°$). Полученный порошкообразный продукт охлаждают атмосферным или кондиционированным воздухом в сушильной камере и подвергают нагреванию до т-ры, близкой к т-ре обжарки кофе. Способ дает возможность получить концентрат растворимого кофе, почти полностью сохраняющий аромат и вкус свежеобжаренного кофе. Минер. в-ва сырых зерен кофе (3,5—4,42%) содержат 58,48% $K_2O$ и 1,45% $Mn_2O_3$, и добавка катализатора $KMnO_4$ не вносит посторонних в-в в зольную часть продукта. По другому варианту способа экстракт освобождают от нерастворенных в-в, деаэрируют, упаривают под вакуумом, окисляют $O_2$ воздуха в присутствии $KMnO_4$, нагревая ~1 час при т-ре на 15—20° ниже т-ры кипения воды. В дальнейшем осуществляют сушку по 1 варианту. По 3 варианту окисление экстракта в присутствии $KMnO_4$ проводят до отделения нерастворенных в-в, остальные процессы осуществляют по варианту 1. В. Гурни

6Н276. **Новый курительный продукт.—.** Nouveau produit à fumer. [L. Van de Wiele]. Бельг. пат. 564851, 15.07.60.—Патентуется новый вид продукции для курения, изготовленный из солодки (*Glycyrrhiza glabra*) различных ботанич. сортов, путем измельчения стебля или корня растения или обработки, аналогичной обработке табака. В состав этих изделий может частично входить табак. Применением ароматизации можно создать виды продукции, разнообразные по вкусу и цвету. Новый вид продукции безвреден и смягчает дыхательные пути. Г. Диккер

6Н277. **Способ изготовления искусственного листового табака.—.** Procédé de fabrication de feuilles artificielles de tabac. [J. de Langhe, M. van Liefferinge, P. Coolens]. Бельг. пат. 566422, 29.07.60.—Патентуется способ произ-ва из табачной пыли материала в виде листов или вырезанных из них листьев, напоминающих табачные и по физ. и дегустационным свойствам аналогичных натуральному табаку. Табачные отходы и пыль, а при желании и нормальные табачные листья, или смесь их с табачными отходами тщательно измельчают, а затем превращают в равномерную вязкую суспензию, смешивая с колл. водн. р-ром белков и виниловых полимеров. Для этого используют колл. водн. р-р желатины или поливинилового спирта. Кроме того, можно добавлять в-ва, образующие связи между макромолекулярными цепями (глиоксаль, буру, борную к-ту и подобные); регулирующие величину pH; пластификаторы (глицерин, сорбит); гидроколлоиды, повышающие вязкость р-ра (метилцеллюлозу Na-карбоксиметилцеллюлозу и подобные); повышающие поверхностное натяжение смеси (сапонин, алкилсульфонаты); повышающие горючесть (напр., нитраты); окрашивающие, ароматизирующие, отбеливающие непел и другие в-ва. Из такой смеси путем выливания или размазывания образуют пленки, которые затем подсушивают, опудривают табачной пылью, чтобы получить матовую поверхность, увлажняют, при желании каландрируют, чтобы создать на поверхности пленок жилкование, напоминающее табачные листья, и свертывают готовый продукт в рулоны или вырезают из него подобие табачных листьев. Г. Диккер

6Н278. **Усовершенствования методов очистки дыма табака, а также способов изготовления сигарет и других подобных изделий.—.** Perfectionnements apportés aux procédés pour l'épuration de la fumée du tabac et aux cigarettes ou autres articles appliquant ces procédés. [Antoun Sfer]. Франц. пат. 1223594, 17.06.60.—Патентуется способ повышения задерживающей способности фильтрующих мундштуков сигарет и одновременного исключения возможности увлажнения и разбухания фильтрующего мундштука при курении. Двойной фильтр состоит из обычного по составу, но укороченного по длине фильтрующего мундштука, углубленного в рубашку сигареты, и короткого жгута табачных волокон, расположенного на конце сигареты, который берут в рот. В результате происходит двойная фильтрация дыма через мундштук и слой табака; кроме того, курильщик получает привычные ощущения от соприкосновения табака на торце сигареты с губами. Изготовление сигарет с такими фильтрующими мундштуками может быть осуществлено обычным вставочным методом или путем выработки спец. патронов (из мундштука и табака) с последующим их соединением с сигаретами с помощью ободка. Табак, помещаемый в фильтре на конце сигареты, может по качеству отличаться от содержащегося в сигарете. Г. Диккер

6Н279. **Способ и устройство для изготовления многослойных фильтрующих мундштуков при изготовлении штрангов из фильтрующих материалов.** Müller Paul Adolf. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung eines zu Mehrschichtfilterstöpseln verarbeitbaren Filterstranges. Швейц. пат. 341106, 31.10.59.—Для повышения поглотительной способности фильтрующих мундштуков сигарет комбинируют в них различные направления крепирования, перфорируют бумажные материалы и создают на них бугорки. Патентуется конструкция машины, на которой бесконечная лента бумажного материала проходит через парные ролики, образующие на ленте складки, затем через вторую пару валиков, создающих на ленте отверстия и бугорки. После этого лента накладывается на вторую гладкую бесконечную ленту, проходит вместе с ней через третью пару перфорирующих роликов и четвертую пару роликов с измененным направлением крепирования. На этой же паре роликов могут быть установлены дисковые ножи для разрезания ленты в продольном направлении на несколько узких лент. Затем обе ленты или ряд продольных двухслойных лент проходит через аппарат для свертывания в жгут, после чего жгут поступает в механизмы для заклеивания на ходу жгута в рубашку. Материалом для нижней ленты служит, напр., непроклеенная бумага, а для верхней — волокна древесной ваты или целлюлозы. В заклеенном штранге по его продольной оси будут чередоваться участки с различным крепированием и перфорацией; разрезание штранга на фильтрующие мундштуки 6-кратной длины, а затем 2-кратной осуществляется так, чтобы в фильтрующем мундштуке каждой сигареты по его длине было не менее двух различно обработанных участков лент двухслойного фильтрующего

материала. В результате поглощение никотина повышается до 24%, а смол до 28% от их содержания в главной струе дыма по сравнению с 6% поглощения никотина и 11% поглощения смол обычными фильтрующими мундштуками. Г. Диккер

6Н280. **Удаление окиси углерода из табака.** Маэбаси Сюнъити. Японск. пат. 2900, 29.03.60.—Для удаления CO при курении и превращения ее в $CO_2$ в табак в электростатич. поле вводят катализаторы (напр., $Al_2O_3$, Au, Ni, Cu, NiO, CuO) в виде аэрогеля. Вредность табака понижается без ухудшения его аромата. Ю. Жмакин

6Н281. **Связующие вещества для табака.** Морикава Сидзуо. [Нихон сэмбай кося]. Японск. пат. 1137, 25.02.60.—К смеси 5,2—11,3%-ного р-ра поливинилацетата и 4,0—6,4%-ного поливинилового спирта, взятой в кол-ве 11,2—15,7% по отношению к весу табака, добавляют пенообразователь и небольшое кол-во клейкого р-ра кремниевой к-ты. Метод дает возможность снизить расходы, связанные с применением клеящих в-в на 30—44% по сравнению с ранее применявшимися препаратами. Ю. Жмакин

6Н282. **Вкусовой препарат и способ его изготовления.** Morton Ian Douglas, Akroyd Philip, May Charles Gerard. Flavouring substances and their preparation. [Unilever Ltd]. Англ. пат. 836694, 9.06.60.—Патентуется способ изготовления препарата с вкусом и запахом вареного мяса нагреванием (0,25—4 часа) с обратным холодильником моносахаридов с цистеином. Р-цию осуществляют в присутствии ≥3 других аминокислот. Пригодны глутаминовая к-та, глицин, α-, и β-аланин, треонин, гистидин, лизин, лейцин, *изо*-лейцин, серин, валин, цистин, а также их соли, сложные эфиры, оксисоединения или ди-, три- и полипептиды (глутатион) или белки, освобождающие аминокислоты в условиях р-ции. В качестве моносахаридов используют рибозу, арабинозу, ксилозу, глюкозу. Пригодны также ди-, три- и полисахариды, дающие моносахариды в условиях р-ции. Кол-во воды в ≤25 раз (по весу) превышает кол-во моносахарида. Соотношение вес. кол-в цистеина и моносахарида от 0,4 : 1 до 2 : 1. Р-цию проводят при pH 3—6. Пример. Смешивают в (*г*): воды 360, D-рибозы 15, D-глюкозы 18, β-аланина 7, L-цистеина 10, L-глутаминовой к-ты 15, глицина 5. Нагревают 2 часа с обратным холодильником на масляной бане при 130°. После охлаждения при ~20° и выдерживания в закрытом сосуде в течение 2 суток добавляют щелочь до pH 6,6—6,8. Полученная коричневая жидкость, по вкусу и запаху, напоминающая вареную говядину, может быть высушена сублимацией. Г. Новоселова

6Н283. **Способ изготовления приправ из соевых бобов путем прессования.** Сасаки Хисаити, Андо Такао, Тамура Китидзо. [Нода нюю кабусики кайся]. Японск. пат. 200, 18.01.57.—Патентуется способ отжима при постоянном давлении сока и масла из соевых бобов, смешанных с ароматич. в-вами и подогреваемых при помощи электрич. устройства. Обеспечивается равномерный прогрев и размягчение массы. Отжимаемые при 30—40° сок и масло не меняют вкусовых качеств. Процесс отжима длится несколько часов. Ю. Жмакин

6Н284. **Получение эмульгированного вкусового вещества для добавления в пищевые продукты.** Кацура Сигэо, Мороэ Тацуо, Йосида Тосио. [Тасуна корё когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2888, 29.03.60.—В эфире одноатомного или многоатомного спирта и жирной к-ты, напр., абиетиновой или дигидроабиетиновой, растворяют натуральный или синтетич. ароматич. препарат и эмульгируют для сохранения клейких свойств полученного р-ра. Пример. Смешивают при 70° (в вес. ч.): метилового эфира абиетиновой к-ты 7 и апельсинного масла 3, выдерживают, перемешивая, при этой т-ре в течение 30 мин., после чего добавляют 20%-ного р-ра гуммиарабика 40 и после перемешивания эмульгируют в спец. аппарате до получения однородной структуры. Применение этого состава позволяет избежать нежелательного увеличения содержания галоидов в пищевых продуктах, что наблюдалось при применявшихся ранее способах. Кроме того, новый способ отличается большей эффективностью. Ю. Жмакин

6Н285. **Применение жирорастворимого витамина при производстве вкусовых веществ и пищевых продуктов.** Мима Хироюки. [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8384, 17.09.59.—Водный р-р вкусового препарата смешивают с р-ром эфира жирной к-ты и дисахарида и жирорастворимого витамина. Смесь добавляют к пищевому продукту, содержащему соль, для усиления его вкуса и питательности. Пример. Смешивают 1 *г* р-ра витамина A (2 000 000 *м. е./г*) в этаноле и 12 *г* эфира лауриновой к-ты и дисахарида. Полученную смесь растворяют в ацетоне, после чего ацетон отгоняют, добавляют 200 *мл* воды до получения однородного водн. р-ра и 2 *л* соевого масла и получают готовый продукт, который может быть также использован при изготовлении консервов. Ю. Ж.

6Н286. **Производство майонеза из белков молока.** Вакаяма Харунари, Тонамура Тацудзо, Морикава Таданобу. Японск. пат. 2887, 29.03.60.—К сухому обезжиренному или цельному молоку добавляют пектин или смесь пектина и Na-карбоксиметилцеллюлозы (I), добавляют воду и перемешивают до образования вязкого колл. р-ра. Полученный р-р вакуумируют, добавляют прованское масло и эмульгируют. В эмульсию при перемешивании добавляют пищевую к-ту, горчицу или другие острые приправы и получают полуфабрикат майонеза, после чего добавляют питательные в-ва или вкусовые приправы и, в случае необходимости, полученный готовый продукт нагревают. Пример. Смешивают 8 *г* обезжиренного (или цельного) сухого молока, 1 *г* горчицы в порошке, 0,5 *г* цитрусового пектина или 0,8 *г* смеси пектина и I. К полученному колл. р-ру медленно прибавляют 60 *г* прованского масла при перемешивании и получают эмульгированный продукт, почти лишенный текучести, после чего при перемешивании добавляют 3 *г* уксусной к-ты, молочной к-ты или смеси молочной и уксусной к-т, к которой предварительно добавлена горчица и другие пряности. К полученному продукту добавляют витамин A (в прованском масле), а также по вкусу соль, сахар, Na-глутамат и ароматич. в-ва. После созревания в условиях вакуума в течение ~1 месяца, исчезает резкий запах к-ты и майонез готов к употреблению. Полученный продукт более стабилен, чем обычный майонез. Ю. Жмакин

---

**См. также раздел** *Техническая биохимия* (выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Использование хлореллы, как пищевого продукта 6С1376Бх. Аминокислоты в морских водорослях Бомбея 6С601Бх. Содержание цистина в белках, пищевых продуктах и кормах 6С1373Бх. Канцерогенное действие инородных в-в в пищевых продуктах 6С1361Бх. Определение малых кол-в ДДТ в муке и других пищевых продуктах 6Л471. Микрометод определения эндрина 6Л472. Роль пшеницы в питании 6С1360Бх. Структура и строение гелей желатины 6Б720. Флавоноиды цитрусовых плодов 6С245Бх. Ферментный синтез и разрушение каротиноидов экстракта манго 6С249. Аскорбиген и другие индольные производные в савайской капусте 6С290. Определение остатков O,O-диметил-S-(N-метилкабамидометил)-дитиофосфата в обработанных с/х продуках 6Л473. Определение фосфорорганич. инсектицида М-81 в яблоках, виноградном соке и вине 6Л474. О содержании метионина в белках молока 6С1363Бх. Об определении сухого в-ва в молоке, а также содержания воды в коровьем масле и в винных экстрактах с помощью безводн. суль-

фата натрия или инфузорной земли 6С1369Бх. Определение лактопероксидазы 6С222Бх. Микробиологич. определение *E. coli* и кишечных бактерий в молоке 6С356Бх. Влияние низких доз гептхлора на вкус и запах молока 6Л477. Влияние высоких доз севина на вкус и запах молока 6Л479. Идентификация летучих монокарбонильных соединений из молочного жира, подвергшегося самоокислению 6С1370Бх. О кислой фосфатазе мяса 6С214Бх. Содержание белка, витамина А и каротинов в сыворотке крови свиней 6С257Бх. Накопление витамина А у рыб 6С258Бх. Витамин $B_6$ в рыбе и рыбных продуктах Норвегии 6С279Бх. Определение холестерина в красных мышцах рыб с помощью сапонина 6С747Бх. Факторы, влияющие на качество белков рыбной муки 6С1397. Получение глутаминовой к-ты 6Л324, 6Л325, 6Л249. Синтетич. сладкие в-ва 6Л279. Содержание капсаицина в различных сортах перца 6С605Бх. Фенольные в-ва пряного перца 6С671Бх. Непрерывная очистка поваренной соли от примесей 6К65. Получение поваренной соли из морской воды с использованием ионитов 6К141. Синтетич. красители и вопросы их токсичности 6Л244

## БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *Ю. С. Чельцова*

6Н287. **Первый международный симпозиум по бродильным процессам.** Beran K. I. mezinárodní symposium o fermentaci, 1960, v Římě, «Kvasný průmysl», 1960, 6, № 8, 186—187 (чешск.).—Симпозиум состоялся 9—12 мая 1960 г. в Риме. Большое число докладов относилось к процессам непрерывного ведения брожений, к вопросам потребления микроорганизмами $O_2$ и методике его определения, к произ-ву антибиотиков. Освещались вопросы генетики в связи с повышением активности штаммов организмов, образующих антибиотики. Н. Баканов

6Н288. **Моно-, олиго- и полисахариды пекарских и пивоваренных дрожжей.** Täufel K., Steinbach K. J., Meinert G. Mono-, Oligo- und Polysaccharide von Preß- und Brauereihefe. «Nahrung», 1960, 4, № 4, 295—309 (нем.; рез. англ., русск.).—Приведена сравнительная оценка методов определения состава сахаров в прессованных пекарских и в пивоваренных дрожжах (Д) и разработан метод для выделения и идентификации моносахаридов, олигосахаридов и полисахаридов. В двух образцах Д, полученных с дрожжевого з-да, и чистой культуры с пивоваренного з-да, обнаружены (в %): гликоген 20—18,8, галактаны 6,6—9,1, маннаны 12,4—10,8, ксиланы 1,9—2,3. В отличие от пивоваренных, прессованные пекарские Д содержали 12,2% трегалозы. В пивоваренных Д обнаружено 11,4% олигосахаридов: трисахарида, состоящего из 2 молекул глюкозы и 1 молекулы фруктозы; в пекарских Д таких олигосахаридов не обнаружено. Е. Плевако

6Н289. **Метод микроопределения спирта в водной среде.** Bessot Lucien, Scemama Maurice. Sur une technique de microdosage de l'alcool dans les milieux aqueux. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 23, 3897—3899 (франц.).—Описан модифицированный метод (Nicloux C. R. Soc. Biol., 1931, 2, p. 71), по которому избыток $K_2Cr_2O_7$ (I) определяется спектрофотометрически в УФ-свете при 350 *мμ*. Реактивы: $K_2CrO_7$ 4,904 *г*; $H_2SO_4$ ($d$ = 1,84) 550 *мл* и дистил. воды до 1000 *мл*. 5 *мл* хромовой смеси вносят в стеклянный сосуд диам. 50 *мм* с притертой крышкой. В стеклянную чашечку на треножнике, помещенную внутри сосуда, вводят исследуемую пробу, растворенную в 1 *мл* дистил. воды и 1 *мл* 1 н. $H_2SO_4$. Сосуд закрывают и ставят на водяную баню при т-ре 85° точно на 3 часа. По охлаждении сифонируют хромовую смесь в мерную склянку на 250 *мл*, споласкивают и доводят до метки. После размешивания измеряют спектрофотометром коэф. абсорбции I при 350 *мμ*. Параллельно проводят слепой опыт и по разности вычисляют потребленное кол-во I и содержание спирта в образце. 1 *мл* 0,1 н. р-ра I соответствует 1,15 *мг* этанола или 0,534 *мг* метанола. Метод пригоден для определения 1—3 *мг* спирта. Т. Лунина

6Н290. **Биохимическое определение сахаров в смеси, с применением прессованных дрожжей. Сообщение 1. Обзор литературы и обоснование для анализа сахаров в отдельности и в смеси.** Täufel K., Ruttloff H., Przyborowski E. Zur biochemischen Differenzierung von Saccharidgemischen unter Einsatz von Preßhefe. 1. Mitt. Literaturüberblick und Grundlagen zur analytischen Erfassung von Sacchariden einzeln und im Gemisch. «Ernährungsforschung», 1960, 5, № 4, 417—440 (нем.).—Приведен критич. обзор литературы по определению сахаров хим., физ. и биохим. методами. Проведены опыты сбраживания глюкозы, мальтозы (I), сахарозы, лактозы, раффинозы и лактозы с применением прессованных пекарских дрожжей и с определением остаточных сахаров хим. методом и методом хроматографии на бумаге. Степень сбраживания сахаров была обратно пропорциональна их конц-ии. При pH 5,2 I сбраживалась значительно быстрее, чем при pH 7,0. Активная кислотность среды не влияла на скорость потребления лактозы и раффинозы. В присутствии глюкозы, фруктозы, сахарозы — в условиях опытов I полностью сбраживалась за 15—20 мин.; в тех же условиях без добавки других сахаров дрожжи начинают использовать I только через 35—40 мин. Е. Плевако

6Н291. **Изменение размеров клеток дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* при аэробном выращивании.** Pelc Antal, Vámosné Vigyázó Lilly. Saccharomyces cerevisiae élesztők sejtméretének változása az aerob tenyésztésben. «Szeszipar», 1959, nov.—dec., 181—183, 196, 3 str. obl. (венг.; рез. нем., франц.).—Проведены наблюдения над изменением размера дрожжевых клеток при их выращивании в аэробных и анаэробных условиях. Наблюдалось уменьшение размеров клеток в пробах, взятых на з-де из аппаратов 3-й, 4-й и 5-й генераций. Дрожжи 4-й генерации выращивали в лаборатории в сахарной среде в анаэробных условиях спиртового брожения. Диаметр этих дрожжевых клеток составлял 5,8 μ, в анаэробных условиях на з-де диаметр не превышал 5,2—5,0 μ. В 1 *г* дрожжей в анаэробных условиях насчитывалось 10,4 млрд., а в аэробных условиях получали дрожжи более мелкие; в 1 *г* их было 13,9—15,6 млрд. клеток. Уменьшение размеров клеток обусловлено тем, что последние (в заводских условиях) находятся в состоянии голодания, так как при этом имеет место активация аэробных ферментов и увеличение уд. поверхности дрожжевых клеток, что способствует также интенсификации дыхания клеток и потребления питательных веществ. С. Розенфельд

6Н292. **Сбраживание сахаров дрожжами расы Hakken № 1. V. Применение данной расы дрожжей для производства пекарских дрожжей.** Morita Masahide, Asada Kazuo, Yamamoto Tatsuo. «Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol.», 1959, 37, № 10, 407—410, 39 (японск.; рез. англ.).—Выход дрожжей расы Hakken № 1, выращенных при аэрации, составлял ~80% по сравнению с обычными пекарскими дрожжами. При брожении теста с нормальной конц-ией сахара (100 *г* муки, 4 *г* сахара) дрожжи Hakken № 1 выращенные при аэрации, могут применяться наравне с товарными пекарскими дрожжами. Однако, при высокой конц-ии сахара (100 *г* муки, 30 *г* сахара) скорость брожения этих дрожжей очень замедлена. Часть IV см. РЖХим, 1961, 5Н222. Из резюме авторов

6Н293. **Совместная культура дрожжевых штаммов.** Ecsedi Sándor, Gánti Tibor. Élesztőtörzsek együttes tenyésztése, «Szeszipar», 1960, máj.— jún., 55, 78, 79 (венг.; рез. нем., франц.).—В процессе выращи-

вания дрожжевых грибков выделяются продукты обмена в-в, аминокислоты, пептиды. При этом продукты обмена одного штамма могут служить питанием для других штаммов. Некоторые в-ва, напр. пиридоксин, могут поддерживать рост одного штамма и задерживать развитие другого. При совместной культуре правильно отобранных штаммов может быть достигнут повышенный выход дрожжей и снижение уд. расхода мелассы. При хранении прессованных дрожжей выделенные в процессе обмена азотистые соединения могут стимулировать рост посторонних организмов и являться причиной быстрой порчи дрожжей; при подходящем подборе смешанных культур один штамм может ассимилировать продукты обмена в-в другого штамма и тем самым значительно уменьшить опасность порчи. С. Розенфельд

6Н294. **Режим выращивания дрожжей улучшенного качества с высокой мальтазной активностью.** Плевако Е. А., Семихатова Н. М. «Хлебопек. и кондитерск. пром-сть», 1960, № 10, 17—19.—Посредством газометрич. метода установлено, что из испытанных культур дрожжей (Д), хранящихся в музее, наибольшей мальтазной активностью (МА) обладает культура № 14, рекомендуемая для произ-ва активных мальтазных Д на з-дах. Для активирования МА следует выращивать Д при замене части сахарозы мелассы (М) эквивалентным кол-вом мальтозы (I) в виде солодового сусла или мальтозной патоки. В лабор. и производственных условиях (на советском дрожжевом з-де) был разработан режим выращивания Д с высокой МА. Рекомендуется подавать I в дрожжерастильный чан: при работе без отборов в кол-ве 10% к сахару М в течение 4-го, 5-го и 6-го часа или 7-го, 8-го и 9-го часа от начала выращивания; при работе с отборами в кол-ве 15% к сахару М (из них 10% в течение 3 час. до отборов и 5% с последним притоком М в процессе отбора). Д с высокой МА расходуются при хлебопечении в меньшем кол-ве, чем обычные Д, и дрожжевым з-дам рекомендуется освоение их выращивания. Ю. Чельцова

6Н295. **Поведение сухих хлебопекарных дрожжей под давлением.** Péterffy Éva. Szárított sötőélesztő viselkedése nyomás hatására. «Szeszipar», 1960, máj.—jún., 59—60, 78, 79 (венг.; рез. нем., франц.).—При изготовлении таблетированных сухих дрожжей под давлением в 1—2 *атм* обнаружено отмирание дрожжевых клеток вследствие местного перегрева препарата. Для защиты клеток от инактивации достаточно примешивать к сухим дрожжам перед прессованием ~2% в-ва с высокой уд. теплоемкостью, напр. пищевого масла или глицерина. С. Розенфельд

6Н296. **Современные вопросы организации (спиртовой) промышленности.** Kekesz Lajos. **Időszerű iparszervezési kérdések.** «Szeszipar», 1960, máj.— jún., 45—49 (венг.).—Рассмотрено значение и методы организации процессов в отдельных отраслях и узлах спиртовой пром-сти, напр. организация межзаводского и внутризаводского движения сырья; проблемы произ-ва дрожжей, крахмала, спиртовых напитков и т. д. С. Розенфельд

6Н297. **Потребление спиртных напитков во Франции до 1959 года.** Martraire M. Consommation des spiritueux en France au cours de l'année 1959. «Inds aliment. et agric.», 1960, 77, № 6, 457—460 (франц.).—Приведено потребление всех типов спиртных напитков населением во Франции с 1952 по 1959 гг., а также разными отраслями пром-сти (парфюмерия, фармация, уксусное произ-во, хим. пром-сть и другие); указаны изменения в налоговой системе в связи со снижением потребления спирта населением. А. Нечаева

6Н298. **Сравнительный анализ рентабельности производства спирта из различного сырья с учетом возможностей использования этого сырья для других целей.** Kuźba J. Analiza porównawcza opłacalności produkcji spirytusu przy zastosowaniu różnych surowców oraz przy uwzględnieniu możliwości zużycia tych surowców na inne cele. «Przem. rolny», 1960, № 5, 10—15 (польск.).—Приведены сопоставимые расчеты рентабельности использования мелассы, картофеля и кукурузы в качестве корма, для выработки спирта (с использованием полученной барды в качестве корма) или для произ-ва крахмала. Расчеты сделаны с учетом местных и экспортных цен, действующих в ПНР. Г. Ошмян

6Н299. **Использование различных видов сырья для производства спирта.** Simek Ferenc. Különleges nyersanyagok felhasználása a szeszíparban. «Szeszipar», 1960, márc.-ápr., 29—30, 43, 44 (венг.; рез. нем., франц.).—Проведены лабор. опыты по сбраживанию ряда с.-х. продуктов или отходов для расширения сырьевой базы спиртовой пром-сти. При сбраживании куколя (*Agrostemma githago*), содержащего 46—48% крахмала, 5—5,5% пентоз, по обычной технологии выход спирта не превышал 45% от теоретич. (13,8—14,7 *л*/100 *кг*); при брожении куколя в смеси (1 : 1) с мелассой или кукурузой (для уменьшения бактерицидного действия алкалоида сапонина) выход не повышался. Выход (25,5—27 *л*/100 *кг*) был получен при предварительном кислотном гидролизе куколя (0,5% HCl; 2,5 *атм*; 2 часа). В опытах с *Sophora japonica* L. выход спирта не превышал 4 *л*/100 *кг*, с турнепсом после 1-часовой варки при давл. 2 *атм* получен выход 4—5 *л*/100 *кг*. С. Розенфельд

6Н300. **Новый метод определения глюкозы в смеси, содержащей мальтозу, посредством избирательного брожения пекарскими дрожжами, выращенными при недостатке азота.** Matsuo Yoshiyuki, Nanba Akira. «Хакко когаку дасси, J. Ferment. Technol.», 1959, 37, № 11, 461—466, 43 (японск.; рез. англ.).—Дрожжи, выращенные при недостатке N, при культивировании (4 час.) в синтетич. среде без N, теряли способность сбраживать мальтозу (I) и сбраживали глюкозу (II) избирательно в присутствии I без добавления щел. буффера. На этой основе разработан метод для колич. определения II в присутствии I. Характерным для метода является отсутствие необходимости учитывать тип и кол-во щел. буффера, как это присуще методу Somogyi и Pan. С применением данного метода к определению ферментативных и кислотных гидролизатов крахмала получены хорошие результаты. Из резюме авторов

6Н301. **Сжигание паточной барды.** Herman Alojzy. Spalanie wywaru melaszowego. «Przem. fermentacyjny», 1960, 4, № 1, 9—11 (польск.).—В соответствии с рекомендациями конференции по утилизации паточной барды (ПБ) (ПНР, г. Лешно, май, 1960) о целесообразности сжигания ПБ после предварительного всестороннего использования ее (выращивание дрожжей, получение бетаина и глутаминовой к-ты и т. п.) обсуждены современные способы осуществления сжигания ПБ. Рассмотрены системы печей для сжигания ПБ, сгущенной до 30° Бр., и котлов для сжигания ПБ, сгущенной до 75° Бр. Расчетным путем выявлена экономичность сжигания ПБ в котлах. Предполагается испытание конструкции приставки к котлам любой марки, обеспечивающей сжигание ПБ. Приведены схемы печи и котла для сжигания ПБ. Г. Ошмян

6Н302. **Об оснащении ректификационных аппаратов спиртовых заводов контрольно-измерительными приборами.** Konics Miklós. Szeszfinomító készülékék műszerezésének fejlesztési lehetőségeiről. «Szeszipar» 1959, nov.-dec., 175—180, 196, 3 **str. obl.** (венг.; рез. нем., франц.).—Рекомендуется оборудовать ректификационные аппараты следующими контрольно-измерительными приборами: нижними и верхними дистанционными термометрами на бражной колонне (К); ротаметром для контроля питания бражкой; дистанцион-

ным термометром для контроля нагрева бражки; регистрирующим расходомером пара для эпюрационной К; регистрирующими термометрами в выварной части эпюрационной К, в зоне сивушного масла ректификационной К, в центральной секции сивушной К и на конденсаторах; усовершенствованными регуляторами давления пара. Приведена схема ректификационного аппарата с приборами. С. Розенфельд

**6Н303. О точности измерения количества спирта.** Павловский А. Н. «Спирт. пром-сть», 1960, № 6, 16—18.—Рассмотрены источники погрешностей при определении кол-ва спирта технич. мерниками 1 и 2-го класса, зависимость точности определения от точности измерения объема, т-ры и крепости спирта и методы устранения различных источников погрешностей при определениях. Г. Ошмян

**6Н304. Калорические свойства 96-процентного (по объему) раствора этилового спирта в воде.** Вукалович М. П., Зубарев В. Н., Дзампов Б. В. «Теплоэнергетика», 1960, № 10, 63—67.—Рассчитаны калорич. свойства 96 об.%-ного этанола (I) при т-рах от 0 до 248,2° с интервалами в 10° и соответствующие показатели среднего давления насыщения от 0,012 до 69,9 *кг/см*; таблицы энтальпии I в тех же интервалах т-ры и давления в пределах от 1 до 350 *кг/см*$^2$ и соответствующие теплоемкости I в области жидкости и пара. Построен график зависимости теплоемкости I от т-ры. Приведено подробное описание способов расчета и сопоставление полученных и литературных данных. См. также РЖХим, 1960, № 14, 59088. Г. Ошмян

**6Н305. Результаты исследований в области перегонки спирта.** Melichar Bohuslav. Splněné vývojové úkoly z oboru destilace lihu. «Kvasný průmysl», 1960, 6, № 5, 107—109 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Приведены результаты исследований работы кипятильника (К) с наклонными трубками и эмалированной перегонной колонны. К диам. 690 *мм* с наклонными трубками длиной 1200—1500 *мм* и диам. 34/30 *мм*, установленными под углом в 30°, был присоединен к колонае диам. 600 *мм*. При давлении греющего пара в 3,25 *атм* т-ра в нижней части колонны была 134°. Поверхность нагрева кипятильника 6,35 *м*$^2$; расход греющего пара 62,04 *кг/м*$^2$ *час*; теплопередача 31 562 *ккал/м*$^2$ *час*; коэф. теплопередачи аппарата 2854 *ккал/м*$^2$ *час град*. Выявлены преимущества К в отношении потери давления, легкости очистки трубок, теплоиспользования, потребности в площади для установки и стоимости изготовления по сравнению с К, оборудованными вертикальными трубками. Описана конструкция эмалированной колонны, успешно работавшей 1 сезон на з-де в Черновице. Колонна изготовлена сварочным способом из стального листа толщиной 4 *мм*, что обеспечивает значительную экономию меди. Н. Баканов

**6Н306. Исследование спиртов периодической перегонки. 5. О кислотности и органических кислотах спиртов периодической перегонки.** Като Хякунти, Симада Тоёаки, Накао Тосиюки, Усидзима Дзюро, Сигаки Кунио, Сасаки Садаму, Каясима Сёдзи. «Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan.», 1959, 54, № 8, 594—586 (японск.).—Сообщение 4 см. РЖХим, 1960, № 17, 71223

**6Н307. Об изменении денатурата при отклонении температуры.** Андрейча Н. И., Волкова О. А. «Спирт. пром-сть», 1960, № 6, 14—15.—Экспериментально выявлена поправка на термич. расширение и сжатие объема денатурированного спирта крепостью 82 об.% при розливе в 0,5-*л* посуду в пределах от 0,47 до 0,5 *мл* и в среднем 0,49 *мл* на каждый градус отклонения от т-ры 20°. Опытные определения проводились при т-рах от 1 до 31,5° и рецептуре денатурирования (в об.% на 100 *л* безводного спирта): спирта 99,15, керосина 0,5, пиридинового основания 0,25, р-ра краски 0,1. В примечании редакции указано, что поправка является приближенной и приемлемой только в отмеченных авторами условиях испытания. Г. Ошмян

**6Н308. Ароматные воды.** Hartmann G. Aromatische Wässer. «Riechstoffe und Aromen», 1960, 10, № 1, 277—279; «Alkohol-Ind.», 1960, 73, № 18, 473—47 (нем.).—Описаны получение померанцевой и розовой воды и методы их испытания для оценки качества и указано на возможность применения этих вод в качестве добавок к ряду спиртных напитков. Е. Шепеленкова

**6Н309. Топливное хозяйство в производстве шотландского виски. II.** Webb Wm. H. A. Fuel economy in the highland malt whisky distillery. II. «Industr. Chemist», 1960, 36, № 426, 381—385 (англ.).—Рассмотрены наиболее рациональные способы расходования тепла на стадии перегонки. Обобщены материалы и рекомендации по лучшему использованию источников тепла при произ-ве виски. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 20, 82675. Г. Ошмян

**6Н310. Исследование применения глюкозо-оксидазы в сакэ.** Suzuki M., Nunokawa Y., Kikuchi T., Shimatani. «Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan», 1959, 54, № 1, 62—58 (японск.).—Исследовано влияние глюкозо-оксидазы (I) при ее добавлении к сакэ при его хранении. Термич. устойчивость I быстро понижается в р-ре спирта или при низком pH и остается в виде следов при обработке I 15 мин. при 60°. Активность I в сакэ более устойчива и сохраняется почти без изменения при нагревании до 55°. В условиях хранения сакэ I сохраняет активность. При 3-месячном хранении сакэ, содержавшего некоторые кол-ва I, найдено, что добавление I ~5 *мг/л* предохраняло сакэ от разрушения его органолептич. качеств. Из резюме авторов

**6Н311. Изучение влияния неорганических солей при производстве очищенного сакэ. 5. О влиянии неорганических солей на извлечение ферментов из рисового кодзи и о поглощении ферментов рисовым крахмалом.** Ито Кёгоро, Кидо Йосиэцу. **6. Активность ферментов кодзи при добавлении неорганических солей и явление окрашивания.** Ито Кёгоро, Сасаки Хиротами, Тиба Сигэру. «Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan», 1959, 54, № 8, 598—594 (японск.).—Сообщение 4 см. РЖХим, 1960, № 7, 71227

**6Н312. Аромат очищеного сакэ. 1—2.** Ямада Масакадзу. «Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan», 1959, 54, № 9, 612—616; № 10, 706—712 (японск.)

**6Н313. Изучение солода и пива из кафрского сорго. IV. Экстрагирование и природа нерастворимых амилаз солода из сорго.** Novellie L. Kaffircorn malting and brewing studies. IV. The extraction and nature of the insoluble amylases of kaffircorn malts. «J. Sci. Food and Agric.», 1960, 11, № 7, 408—421 (англ.).—Получаемые при проращивании южноафриканских сортов сорго α- и β-амилазы могут быть растворимыми или нерастворимыми в зависимости от применяемых разновидностей сорго. Исследованы нерастворимые амилазы сахарного сорго и его разновидностей («birdproof»), которые в отличие от связанных амилаз в солоде из ячменя являются активными в нерастворенном состоянии. Установлено, что белки, пептоны, этилендиамин, гистидин и соединения, содержащие группу —NC(X)N— (X не O), в наибольшем кол-ве выделяют амилазы из связанного состояния. Частичное освобождение их достигается солями, поверхностноактивными в-вами и соединениями основного характера — моноаминами, аминокислотами, обладающими основными свойствами, и NaOH. Воздействие этих в-в на солод из сорго значительно отличается от воздействия их на ячменный солод. Освобождение нерастворимых амилаз солода из сорго не является протеолитич. процессом; по-видимому происходит десорбция амилаз из в-в, адсорбирующих амилазы с такой прочностью, что экстра-

гирование водой не может привести к их выделению. Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 14, 59100. С. Светов

**6Н314. Изучение солода и пива из кафрского сорго. V. β-амилаза в солоде из кафрского сорго.** Novellie L. Kaffircorn malting and brewing studies. V. Occurrence of β-amylase in kaffircorn malts. «J. Sci. Food and Agric.», 1960, **11**, № 8 457—463 (англ.).—Экспериментально показано, что солод из южноафриканского кафрского сорго содержит значительные кол-ва β-амилазы (I), отсутствующей в несоложенном зерне и образующейся при соложении одновременно с α-амилазой в постоянном с ней соотношении. При очистке I достигнута такая же степень чистоты, как и при получении других растительных I. Диастатич. способность (ДС) солода из сорго отличается от ДС пшеничного и ячменного различным соотношением амилаз. Сообщение IV см. 6Н313. В. Платонова

**6Н315. Шестирядный озимый ячмень как сырье для пивоваренной промышленности. Сообщение 2.** Gärtner Károly. Hatsoros őszi-árpa mint söripari nyersanyag. 2. közl. «Söripar», 1959, szept.— okt., 192—198 (венг.; рез. нем.).—Исследованы 5 венгерских сортов озимого ячменя из 14 зон посева для выяснения их чистоты и годности для пивоварения. Всхожесть образцов (после 4-месячного хранения) оказалась ~95%. По данным хим. и механич. анализов изученные сорта различались мало; содержание белков колебалось между 10 и 16% и зависело в основном от места посева, а не от сорта; процент полноценного пивного ячменя, как правило, был мал при таком же весе зерен как у яровых сортов; ожидаемый экстракт в среднем 75—80%; органолептич. показатели большей частью были низкими. По полученным данным сделан вывод, что из 5 исследованных сортов 2 сорта («Лёдеци Бета» и «Мезёхедьеши 68») можно считать чистыми и близкими по качеству к хорошим яровым пивным сортам. С. Розенфельд

**6Н316. Исследование возможности сокращения периода покоя ячменя и снижения его водочувствительности.** Mástovsky Jirí, Karel Vladimír. A study of the possibility of shortening the dormancy of barley and reducing its water sensitivity. «Amer. Brewer», 1960, **93**, № 8, 30, 32, 34 (англ.).—Основная причина низкой прорастаемости (П) свежеубранного ячменя связана с пониженной проницаемостью для $O_2$ поверхностных слоев зерна, обусловленной присутствием в перикарпии полиглюкозидов, а водочувствительность зависит от присутствия особого рода полиглюкозидов, обладающих высокой гигроскопичностью. Для переведения пивоваренного ячменя в нормальное по всхожести состояние требуется разрушение некоторых компонентов перикарпия для облегчения проникновения $O_2$. В опытах лучшие результаты дали: газовая обработка формальдегидом (0,06% по весу ячменя), которая увеличивала П до 72% (за 3—5 суток) при П в контроле 27—28%; замачивание в водн. р-ре $NH_4HF_2$ (0,0025%) увеличивало П до 96—97% против 54% в контроле; при замочке в водн. р-ре $CaCl_2$ П увеличивалась до 92—95%. В. Платонова

**6Н317. Концентрации углекислого газа и кислорода в воде при замочке ячменя.** Chambers A. R., Lembie A. D. F. Carbon dioxide and oxygen tensions in steep water. «J. Inst. Brew.», 1960, **66**, № 2, 159—162 (англ.).—Показано, что содержание $CO_2$ в замочных водах в нормальных производственных условиях (в чанах с конич. дном при 3-разовой замочке 16, 12 и 14 час. с предварительной аэрацией замоченного ячменя продуванием воздуха каждый раз в течение 0,5 час.) с течением времени быстро возрастает и оно больше у дна чана, чем у его верха. В лабор. условиях соложение ячменя, замоченного с повышенным содержанием в воде $O_2$, значительно ускоряется и приводит к потерям в весе ячменя в ~2 раза большим в сравнении с наблюдающимися при нормальных условиях замочки. При замочке при повышенном содержании в воде $CO_2$ (до 0,14—0,18%) после соложения получен солод удовлетворительного качества. Высказано мнение, что наличие в замочной воде некоторого кол-ва $CO_2$ полезно в том отношении, что оно задерживает преждевременное прорастание и делает его более равномерным. С. Светов

**6Н318. Значение опытного соложения для проведения соложения и пивоварения в заводском масштабе.** Kretschmer Karl Fr. The significance of pilot malting to commercial malting and brewing. «Brewers Digest», 1960, **35**, № 4, 53—57 (англ.).—Очерчены возросшие по объему и значению задачи, стоящие перед опытным соложением в связи с наметившейся в настоящее время тенденцией к проведению процессов соложения и пивоварения на отдельных специализированных предприятиях. Описаны некоторые системы и оборудование, применяемые для лабор. исследований ячменя и его поведения в производственных процессах. С. С.

**6Н319. Усовершенствование в обработке солода на пивоваренном заводе.** Ziemba John V. Newest handling success story. «Food Engng», 1960, **32**, № 8, 66—68 (англ.).—Описана схема новой автоматич. системы транспортирования, дробления и взвешивания солода и риса, осуществленной на пивоваренном з-де американской фирмы Anheuser-Busch, Inc. (г. Тампа, шт. Флорида, США). С. С.

**6Н320. Новая установка для чистых культур дрожжей.** Curtis N. S., Clark A. G. New yeast culture plant. «J. Inst. Brew.», 1960, **66**, № 4, 287—292 (англ.).—Установка для произ-ва чистых культур дрожжей (Д) для пивоварения состоит из двух аппаратов (А) из нержавеющей стали по 24 $м^3$ полезной емкости каждый и одного стерилизатора. Сусло предварительно стерилизуют при 115°. В каждый А засевают 10 *л* 24-часовой культуры Д, полученной в лаборатории в алюминиевых сосудах и содержащей по 90 *г* прессованных Д. Через 18 час. начинают периодич. аэрацию с расходом 4 $м^3$ воздуха в 1 час на 24 $м^3$ среды; аэрируют в течение 1 мин. через каждые 5 мин. После 36 час. выращивания при 22° в двух А, содержащих 48 $м^3$ сусла, получают 125 *кг* Д. Морфологич. изменения Д, полученных в условиях аэрации, не имеют значения для оценки качества Д при произ-ве пива. Е. Плевако

**6Н321. Изучение небиологической мути пива. X. Перспективы применения обработки пива найлоном.** Harris G., Ricketts R. W. Studies on non-biological hazes of beers. X. Wider aspects of the nylon treatment of beers. «J. Inst. Brew.», 1960, **66**, № 4, 313—318 (англ.).—Помимо применения найлона 66 (Н) для устранения постоянной мути пива проведены опыты по выяснению влияния Н на степень помутнения пива при охлаждении. Установлено, что Н увеличивает устойчивость пива против холодного помутнения. Хранение пива (до его розлива в бутылки) при т-ре 0—1° (для повышения его стабильности) может быть заменено обработкой пива Н, не оказывающим влияния на другие качества пива. По сравнению с другими полиамидными смолами Н обладает наибольшей способностью адсорбирования создающих муть антоцианогенов; поликапролактам («капрон») в виде тонкого порошка адсорбирует антоцианогены ~80% от кол-ва их, адсорбируемого Н, но его применение вызывает опасения из-за возможной его токсичности. Сообщение IX см. РЖХим, 1960, № 11, 44526. С. Светов

**6Н322. Применение непрерывного брожения в пивоваренной промышленности.** Stewart Earl D., Laufer Stephen. Continuous fermentation in the brewing industry. «Amer. Brewer», 1960, **93**, № 9, 40—46, 48 (англ.).—Обзорная статья (возникновение и развитие непрерывного процесса брожения в пивоварении и других отраслях бродильных произ-в, запатентован-

ные системы и аппараты и практика их применения в производственном и лабор. масштабе; проблемы, возникающие при переходе на непрерывное брожение; основные требования, предъявляемые к непрерывной системе брожения). Библ. 18 назв. С. С.

**6Н323. Механизация на пивоваренных заводах.** Časka Josef. Mechanizace pivovarů. «Kvasný průmysl», 1960, 6, № 9, 197—198 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Машиностроительный з-д «Имени победоносного февраля» в Градце Кралове (бывший Шкода) изготовляет новые типы оборудования для реконструкции и строительства пивоваренных з-дов. Создана механизированная солододробильная линия, исключающая образование пыли. Для варочных котлов сконструировано секционное паровое кипятильное днище, состоящее из 4-гранных трубок, что обеспечивает экономию металла до 40%. Созданы 6- и 4-блоковые варочные аппараты производительностью до 300—400 тыс. *гл* пива в год. Создана полунепрерывная поточная линия для охлаждения и сбраживания сусла, на которой возможна 10—12-кратная генерация дрожжей. В лагерных подвалах наблюдение за танками выносится в отепленное помещение для рабочих. Сконструированы новые типы кизельгуровых фильтров для пива, в которых сита заменены текстильными подложками из искусств. волокна. Созданы новые модели насосов центробежных и винтовых. Н. Баканов

**6Н324. Обследование методов определения жизнеспособности дрожжей.** Weinfurtner F. Unsere Erfahrungen mit den Bestimmungsmethoden der Lebensfähigkeit der Hefe (viability of yeast). «Brauwissenschaft», 1960, 13, № 7, 211—213 (нем.; рез. англ.).—При определении жизнеспособных клеток в пивных прессованных дрожжах (Д), хранившихся в холодильнике 6 недель, посредством окрашивания Д метиленовой синью (МС) и путем подсчета процента проросших клеток (в микрокультуре) получены различные результаты: окрасилось МС 32% клеток, в том же образце Д не проросло 62% клеток. После кратковременного (20 мин) пребывания в неохмеленном сусле окрашивалось МС 5% клеток, в микрокультуре не проросло 39%. После 2-часового пребывания Д в сусле число клеток, окрашивающихся МС, не уменьшилось, кол-во непроросших составило всего 13,5%. При воздействии дезинфекционных в-в гаплоидные Д отмирают быстрее, чем диплоидные и тетраплоидные. При обработке пивоваренных Д одним и тем же дезинфекционным р-ром при наличии в суспензии 10 млрд. клеток в 1 *мл* через 5 мин. погибает 50% Д, а для отмирания остальных 5 млрд. требуется 165 мин. (по определению жизнеспособных клеток методом посева в микрокультуре). Е. Плевако

**6Н325. Кондуктометрический анализ горьких веществ хмеля.** Hudson J. R., Cooper A. H. Conductometric analysis of hop bitter substances. «J. Inst. Brew.», 1960, 66, № 4, 298—301 (англ.).—Приведен критич. обзор методов определения горьких в-в в пиве и отдельных исследований свойств α-кислот. Описан собственный кондуктометрич. метод определения изогумулонов, основанный на их способности соединяться с ионами металлов: дегазированное пиво (100 *мл*) обрабатывают HCl (6 н., 15 *мл*) и пепсином (1 : 2500, ∼0,2 *г*) и через 30 мин. экстрагируют 50 *мл* петр. эфира; эфирную фазу промывают водой и подкисленным метанолом. После высушивания р-р сгущают в вакууме до 5 *мл* и растворяют в 50 *мл* метанола. Титруют р-ром (1/500 *M*) ацетата Ni в метаноле кондуктометрически. Содержание горьких в-в рассчитывают по ур-нию: $C = (мл\ ацетата\ Ni \times 710 \times 10)/500$, где $C$ — конц-ия горьких в-в в пиве в *мг/л*; 710 — удвоенный средний мол. вес изогумулонов (так как 1 моль Ni соединяется с 2 молями изогумулонов). Результаты определения близки полученным по спектрофотометрич. методу Rigby и Bethune. Метод пригоден для практич. применения к анализу пива. А. Нечаева

**6Н326. Определение дубильных веществ при производстве пива.** Krauß G., Egner H. Orientirende Gerbstoffbestimmungen im Verlauf des Brauprozesses. «Brauwissenschaft», 1960, 13, № 6, 178—180 (нем.; рез. англ.).—Проведена проверка двух методов определения дубильных в-в в сусле и пиве: (метод Owades, Rubin и Brenner) спектрофотометрич. определение таннина (Т) в видоизменении Клебера и метод Harris и Ricketts — определение лейкоантоцианина (Л). Установлено, что большая часть Т и Л попадает в сусло и пиво из солода. При слабом охмелении из хмеля переходит 17% Т, при сильном охмелении 21%. Значительная часть Л часто выпадает с белковым осадком. Поэтому слабоохмеленное готовое сусло иногда содержит этих в-в на 4% меньше, чем отфильтрованное сусло до охмеления. В сильно охмеленном сусле кол-во Л, растворенных при охмелении, превышает кол-во Л, выпавшего в осадок. При промывании дробины из нее выщелачивается значительное кол-во дубильных и белковых в-в. Вероятно этому способствует повышение pH. При брожении содержание Т не изменяется, а содержание Л в период главного брожения уменьшается, но остается постоянным при дображивании. Р. Залманзон

**6Н327. Спектрофотометрическое определение цвета пива.** Krauß G., Egner H., Rebmann A. Über die Messung der Bierfarbe mittels Spektrofotometer. «Brauwissenschaft», 1960, 13, № 6, 181—183 (нем.; рез. англ.).—Предложен спектрофотометрич. метод определения цвета пива, как более точный по сравнению с принятым в Германии определением цвета универсальным компаратором (УК). Определение проводили УК Хеллиге и спектрофотометром Цейсса на 28 образцах пива различных з-дов. Экстинкцию (Э) определяли при 430 *мμ* (для цвета) и 700 *мμ* (для мути). Установлено соотношение между Э и единицами EBC; данные, полученные спектрофотометром могут быть выражены в единицах EBC. Для этого в полученные Э при 430 *мμ* вносили поправку в тех случаях, когда Э при 700 *мμ* превышала определенную величину. Для перевода Э в единицы EBC приведены две ф-лы в зависимости от того, принята ли стандартная ошибка за 0,36 (ф-ла I) или 0,39 (ф-ла II). EBC-единицы = $= 0{,}724 + 22{,}7766 \times Э$ при 430 *мμ* (ф-ла I); EBC-единицы $= 24{,}527 \times Э_{430 м\mu}$ (ф-ла II). Р. Залманзон

**6Н328. Оценка пенистости пива.** Comrie A. A. D. Evaluation of beer foam. «Brewers' Digest», 1960, 35, № 8, 67—70 (англ.).—Обзор применяемых в настоящее время объективных методов оценки способности пива образовывать и удерживать пену; среди других методов кратко охарактеризован метод, предложенный русскими авторами Арбузовым и Гребенщиковым (Ж. физ. хим. 1937, 10, 32). Библ. 22 назв. С. Светов

**6Н329. Прибор для нанесения условных обозначений на банках с пивом.** Hanna Gordon. Data-line can coder. «Brewers' Digest», 1960, 35, № 7, 34—36, 52 (англ.).—Рассмотрены недостатки общепринятого в настоящее время способа кодирования банок с пивом путем печатания необходимых данных на нижней стороне донышка банок при их движении на конвейере с одновременным их перевертыванием. Описан новый прибор с использованием нескольких (15—27) пластинок из высокотвердых карбидов, наносящих условные знаки на донышках банок при их прохождении над пластинами. С. Светов

**6Н330. Полиэтиленовые прокладки для кронен-пробок.** Spirhanzl J., Kadečka L. Polyetylénové vložky do korunkových uzávěrů. «Kvasný průmysl», 1960, 6, № 8, 188—189 (чешск.).—Показаны преимущества полиэтиленовых прокладок перед корковыми при укупорке бутылок кронен-пробками в пивоваренной

пром-сти. Прокладки хорошо герметизируют бутылки, не изменяют вкусовых качеств и аромата пива. Д. Филиппенко

6Н331. **О реконструкции пивоваренных заводов (Чехословакия).** S u c h ý. K rekonstrukci našich pivovarů. «Kvasný průmysl», 1960, 6, № 8, 189—190 (чешск.).—В 1959 г. реконструирован Пражский пивоваренный з-д в Смихове, производительность з-да 300 000 *гл* пива в год. Кратко описано оборудование завода. Н. Баканов

6Н332. **Винодельческая и плодоконсервная промышленность юга Казахстана и перспективы ее развития.** Х р а м и ч е в а З. А. «Тр. Ин-та экон. АН КазССР», 1960, 5, 141—168

6Н333. **Определение зрелости винограда.** К р и ч м а р М. С. Детерминаря градулуй де коачере а поамей. «Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей», 1960, № 5, 40—42 (молд.); «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», 1960, № 5, 39—41 (русск.).—В 1958—1959 гг. проведены наблюдения над ходом созревания ряда сортов винограда в учебном хозяйстве «Червоний хутор» Одесского района. Определяли изменение сахаристости винограда, отношения кол-в глюкозы и фруктозы (Г : Ф) и веса 100 ягод по методу Короткевича (ж. «Виноделие и виноградарство Молдавии», 1950, № 4). Подтверждено, что степень накопления сахаристости винограда различна для разных сортов винограда. Отношение Г : Ф = 1 наблюдалось только в начале созревания, в дальнейшем в составе сахаров преобладает глюкоза. Наиболее достоверным методом установления полной зрелости винограда автор считает периодич. определение веса 100 ягод, выводимое методом пересчета из веса большего их кол-ва, напр. 1000 ягод. В условиях опыта время полного созревания установлено при относительной сахаристости (в %): для Алиготе 21,5, Шардоне 23, Пино серого 23,3, Муската белого 21,7, Муската гамбургского 22, Ркацители 22,6, Каберне 20,6, Лидии 20,4. Ю. Чельцова

6Н334. **Исследование советских сортов винограда Саперави и Ркацители в Тарновском районе (Болгария).** Д а с к а л о в Л. Ив., Н е д е л ч е в Н. Й. Проучване на съветските сортове грозда Саперави и Ркацители в Търновски окръг. «Лозарство и винарство», 1960, 9, № 3, 31—41 (болг.).—Грузинские сорта винограда Саперави и Ркацители в условиях Болгарии устойчивы к загниванию ягод, дают сусло с высокой сахаристостью и нормальной кислотностью; вина, полученные из них, отличаются высоким качеством. Рекомендовано их добавление к местным винам для улучшения качества последних. Приведен подробный механич. анализ обоих сортов винограда. И. Скурихин

6Н335. **Агенты винного брожения в районе винодарства Moriles-Montilla.** I ñ i g o L e a l B., A r r o y o V a r e l a V. Los agentes de la fermentación vinica en la zona de Moriles-Montilla. «Rev. cienc. apl.», 1960, 14, № 1, 18—29 (исп.).—В районе Moriles-Montilla из 16 образцов бродящего сусла (без добавления $SO_2$ и антисептиков) выделено 240 чистых культур дрожжей. Все они принадлежат к *Saccharomyces ellipsoideus* Hansen, *S. mangini* Guilliermond, *S. oviformis* Osterwalder, *S. chevalieri* Guilliermond, *S. italicus* Castelli, *S. veronae* Lodder-K., van Rij, *Zigosaccharomyces florentinus* Castelli, *Torulaspora rosei* Guilliermond, *Hanseniaspora guilliermondii* Pijper, *Torulopsis bacillaris, Kloeckera apiculata* (Rees.) Janke, *Candida pulcherrima* (Lindner) Windisch (приведена характеристика каждой расы). *S. ellipsoideus, S. mangini* и *S. oviformis* **являются наиболее** общими для состава дрожжевой микрофлоры. Часто встречается *S. veronae* (в средней фазе брожения) и *Kloeckera apiculata* (в начальной фазе). Характерным для указанного района является частота *Kloeckera apiculata* и *Candida pulcherrima,* появление в составе микрофлоры *Hanseniaspora guilliermondi* и *S. veronae* и отсутствие *Saccharomyces pastorianus.* 95% всех штаммов относятся к спорообразующим видам. Во всех анализируемых образцах после завершения брожения на поверхности появляется пленка, придающая вину специфич. аромат. В. Ингерман

6Н336. **Определение ассимиляции сахаров винными дрожжами посредством хроматографии на бумаге.** M i n a r i k E r i c h, L a h o L a d i s l a v, N a v a r a A n t o n. Beitrag zur Bestimmung der Zuckerassimilation von Weinhefen mittels Papierchromatographie. «Mitt. Klosterneburg», 1960, A10, № 1-2, 23—27 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Хроматографически исследована ассимиляция глюкозы, сахарозы, мальтозы, галактозы и лактозы винными дрожжами при развитии их в синтетич. среде. Р-ритель бутанол : уксусная к-та : вода (4 : 1 : 5). Проявитель : смесь из 5 ч. 2%-ного р-ра дифениламина в этаноле, 5 ч. 2%-ного р-ра анилина в этаноле и 1 ч. 85%-ной $H_3PO_4$. И. Скурихин

6Н337. **Исследование образующих пленку дрожжей, изолированных из больных вин.** Б е ш к о в М. Н. Проучване на образуващите пеленка дрожди, изолирани от болни вина. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст-Пловдив», 1960, 7, 31—60 (болг.; рез. русск., франц.).—Приведены результаты микробиологич. исследования 67 вин, на поверхности которых образовались пленки. Из 35 проб изолированы 76 штаммов дрожжей, из которых 48 штаммов отнесены к *Pichia alcoholophila,* 24 — к *Candida mycoderma* Lodder и Kreger, 1 — к *Hansenula anomala,* 1 — к *Torulopsis famata* и 2 — к *Zygosaccharomycecs Bailii* var. *galoctosus* n. sp. Kudriavzev. Подробно исследованы культуральные морфологич. и биохимич. свойства выделенных дрожжей. Из резюме автора

6Н338. **Стабилизация сладких вин физическими, химическими и биологическими методами.** B ö h r i n g e r P. Stabilisation des vins doux par tous procédés physiques, chimiques et biologiques Allemagne. «Bull. O. I. V.», 1960, 33, № 352, 23—33; № 353, 22—42 (франц.).—Доклад на IX Международном Конгрессе по винограду и вину (Алжир, 8—15 октября 1959 г.). Приведена классификация сладких вин ФРГ и районы произ-ва этих вин. Дан обзор применяемых методов стабилизации. Для прекращения размножения дрожжей необходима конц-ия $CO_2$ в вине 15 *г/л*, достигаемая при 0° при давл. 2,75 *атм*, а при 20° при 6,25 *атм*. Для полной остановки брожения необходима конц-ия $CO_2$ $> 20$ *г/л*. Это свойство высоких конц-ий $CO_2$ угнетать дрожжи используется для регулирования хода брожения в так называемом «брожении под давлением». Г. Валуйко

6Н339. **Действие сорбиновой кислоты на пленкообразующие дрожжи.** G a r r i d o J. M., I ñ i g o B., B r a v o F. Acción del ácido sórbico sobre las levaduras de «flor». «Agricultura (Esp.)», 1960, 29, № 336, 193—195 (исп.).—Приведен краткий обзор свойств, получения в промышленном масштабе, токсичности, применения при хранении вин и разных других продуктов сорбиновой к-ты (I). Среди разных рас дрожжей наиболее чувствительны к I *Candida micoderma, Candida pulcherrima* и *Kloeckera apiculata* (I в дозе 0,10—0,25 *г/л*), наиболее устойчивы *Saccharomyces chevalieri* (I в дозе 0,50 *г/л*). Библ. 23 назв. В. Ингерман

6Н340. **Опыты по стабилизации сладких вин сорбиновой кислотой и ее солями.—.** Essais de conservation des vins doux par l'acide sorbique ou les sorbates. «Vignes et vins», 1960, № 89, 35—37 (франц.).—Приведены опыты по замене $SO_2$ сорбиновой к-той (I). I применяется в сочетании с $SO_2$, доза которой снижается до 50 *мг/л* и ниже. $SO_2$ действует против бактерий более эффективно, чем I. При 30 *мг/л* $SO_2$ доза I в 200 *мг/л* обеспечивает сохранение сладких вин на 2—3 года, а при 50 *мг/л* $SO_2$ от 4 до 8 лет. Необходимо добавлять I к винам, уже осветленным, за 12 дней до последней переливки и фильтрации перед розливом. Применение K- или Na-соли I более удобно, так как они более растворимы, чем I. Г. Валуйко

**6Н341. Опыты по стабилизации некоторых молодых вин древесными смолами.** Янков Атанас. Опити за стабилизиране на някои млади вина с дървесни смоли. «Лозарство и винарство», 1960, **9**, № 4, 42—46 (болг.).—Для предупреждений помутнений молодых вин предложено внесение защитных коллоидов. Испытаны древесные камеди, образующиеся при ранении древесины сливы, миндаля, черешни, а также гуммиарабик. Обработке подвергали молодые вина после снятия с дрожжей, оклейки таннином и желатиной и фильтрации. Наилучшие результаты получены с применением гуммиарабика и камедей синей сливы и черешни при оптимальных дозах 10—30 *мг/л*.

И. Скурихин

**6Н342. Измерение содержания газа в винах при низком давлении $CO_2$.** Miller Justin. Measuring «gas content» of low pressure $CO_2$ wines. «Wines and Vines», 1960, **41**, № 8, 32 (англ.).—Обсуждаются детали хим. и физ. методов определения содержания $CO_2$ в винах при низких его давлениях. Автор считает более быстрым и точным физ. метод, основанный на определении величины давления при определенной температуре.

И. Скурихин

**6Н343. Автоматические приборы для лабораторий.** Singleton Vernon L. Automatic tools for the laboratory. «Wines and Vines», 1960, **41**, № 8, 29—31 (англ.).—Описаны некоторые лабор. приборы (автоматич. полярографы, потенциометры, спектрофотометры, цветомеры и др.), обеспечивающие быстрое проведение анализов при необходимой точности; в частности описана автоматич. система для колориметрич. анализа вин в кол-ве 60 образцов за 1 час.

И. Скурихин

**6Н344. Аналитическая характеристика южнотирольских вин и их оценка.** Lindner A. F., Patschky A. Analytische Merkmale Südtiroler (oberitalienischer) Weine und ihre Beurteilung. «Dtsch. Lebensmitt. Rundschau», 1960, **56**, № 6, 159—167 (нем.).—Собран аналитич. материал по 62 образцам южнотирольских вин. Выведена зависимость $y$ = глицерин *г/л* × 100/алкоголь *г/л*. 50% исследованных образцов имели величину $y$ в пределах 7,5—7,99 и величину $x$ = глицерин *г/л* = бутиленгликоль *г/л* = 9,0—9,99. Для южнотирольских вин характерным является полнота сбраживания. Остаточного сахара имеется 3 *г/л*. Только в одном образце красного и одном образце белого вина (из 116 образцов) имелось соответствено 10 и 14 *г/л* несброженного сахара.

Е. Датунашвили

**6Н345. Исследование типичных испанских вин и дрожжевой флоры этих вин (вина Нава-дель-Рей и Руэды).** Feduchi Mariño Enrique, Sandoval Puerta Jose Antonio. Contribución al estudio de los vinos típicos españoles y de la «flora» de levadura con ellos relacionada. (Vinos de la nava del rey y rueda). «Bol. Inst. nac. investig. agron.», 1960, **20**, № 42, 1—55 (исп.; рез. франц., англ.).—Обзор. Детально освещены: вопросы общего анализа вин на разных стадиях произ-ва; состав дрожжей, образующих пленки, благоприятно влияющие на качество вин, производимых в одном из районов Старой Кастилии. Библ. 35 назв.

В. Ингерман

**6Н346. Хроматографический анализ некоторых вин Наварры. Определение свободных аминокислот.** Martinez Burges L. Cromatografia de algunos vinos navarros (aminoacidos libres). «An. bromatol.», 1960, **12**, № 1, 19—26 (исп.; рез. англ.).—Определение свободных аминокислот в виноградных суслах и винах Наварры (Испания) проводили методом одно- и двухмерной хроматографии на бумаге (проявитель — 2%-ный р-р нингидрина в бутаноле, подвижная фаза — фенол или смесь бутилацетата и воды). В исследованных суслах и винах обнаружены свободные аминокислоты в разных конц-иях и кол-вах: глутаминовая к-та, гликокол, аланин и пролин, в некоторых цитруллин и γ-аминомасляная к-та, в винах наилучшего качества до 14 различных аминокислот. На качество вин влияет разнообразие и кол-во аминокислот. Библ. 32 назв.

В. Ингерман

**6Н347. Как ускорить старение коньячного спирта.** Барикян Х. Г. Кум се акчелерязэ ынвекиря спиртулуй де конъяк. «Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей», 1960, № 4, 40—42 (молд.); «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», 1960, № 4, 39—41 (русск.).—В лабор. опытах коньячный спирт вливали в колбу до ½ емкости и вносили дубовые стружки, оставляя свободное пространство для воздуха. Колбы встряхивали на качалке или содержимое их перемешивали мешалкой при т-ре 30°. При обработке наблюдалось понижение кол-ва альдегидов и повышение ацеталей, титруемых и летучих к-т, появлялся ванильный аромат. Авторы полагают, что описанный метод ускоряет процессы старения коньяка, так как перемешивание усиливает процессы диффузии и экстрагирования в-в дубовых стружек, а также процессы окисления.

Ю. Ч.

**6Н348. Влияние энантового эфира на качество коньяка.** Малтабар В. М., Шприцман Э. М., Андреев В. В. Ынрыуриря етерулуй енантик асупра калитэций коньякулуй. «Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей», 1960, № 4, 43—44 (молд.); «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», 1960, № 4, 41—43 (русск.).—При перегонке с водн. паром осадочных дрожжей (100 *л*) с добавлением воды (100 *л*) и $H_2SO_4$ (0,5 *кг*) получено 9,2 *г* энантового эфира (ЭЭ), фракционной разгонкой которого получены 6 фракций. Исходный ЭЭ и его фракции были добавлены в коньяк 4 звездочки из расчета 40, 80 и 120 *мг/л*. Через 10 дней более высокую органолептич. оценку получили образцы с добавлением в кол-ве 80 *мг/л* исходного ЭЭ и I фракции (соответственно 8,42 и 8,36 балла при 8,0 баллах в контроле). После 6-месячной выдержки качество образцов коньяка с добавлением исходного ЭЭ и фракций I—III было соответственно 8,36, 8,53, 8,69, 8,42 при контроле 8,0 баллов. Авторы рекомендуют выделять ЭЭ из дрожжей перегонкой, фракционировать и вносить в закладываемый на выдержку коньячный спирт в дозах 80—120 *мг/л*, уточняя дозы в каждом отдельном случае.

Ю. Чельцова

**6Н349. Основные направления технического прогресса на заводах газированных вод.** Swieżyński Tadeusz. Podstawowe kierunki postępu technicznego w wytwórniach wód gazowanych. «Przem. fermentacyjny», 1960, 4, № 4, 163—164 (польск.)

**6Н350. Способ расчета минимального количества кислоты при составлении рецептуры.** Swieżyński Tadeusz. Jak się oblicza minimalną ilość kwasu przy ustalaniu receptury. «Przem. fermentacyjny», 1960, 4, № 1, 32 (польск.).—Даны практич. указания для расчета необходимого кол-ва к-ты при изготовлении безалкогольных напитков с нормированным содержанием к-т в готовых изделиях.

Г. Ошмян

---

**6Н351. Введение в микробиологию вина.** Castelli Tommaso. Introduzione alla microbiologia enologica. Milano, Tip. Setti e F., 1959, 79 p., ill. (итал.)

**6Н352. Оборудование и установки, применяемые в винодельческой промышленности.** Slepeanu I., Sergheev I., Dumitrescu M., Chissel H., Olariu Gh., Filotti G. Maşini şi instalaţii folosite în vinificaţie. Bucureşti, Ed. agrosilv. stat, 1959, 411 p., il., 17,50 lei. (рум.)

---

**6Н353. Способ повышения выхода дрожжей.** Konsanszky Antal. Eljárás az élesztőhozam növelésére. Венг. пат. 145934, 15.01.60.—К синтетич. среде, суслу из зернового сырья или к мелассовому р-ру после засева их дрожжами (Д) прибавляют малорастворимые Mg-порфириновые соединения (I) или водораство-

римые их соли для увеличения выхода Д. Так в синтетич. среде с содержанием (в %): пептона 0,1—1, глюкозы или сахарозы 1—10, $KNO_3$ 0,01—0,2, $K_2HPO_4$ 0,05—0,4, $KH_2PO_4$ 0,05—0,4, $MgSO_4$ 0,001—0,1, NaCl 0,01—0,5 и от 25 до 5000 (в среднем 200) γ Na- или K-хлорофиллина или хлорофилла на 1 *мл* с добавлением 0,05—0,1% засевных Д — выращивали Д с расходом 3/4 объема воздуха на 1 объем среды в 1 мин. При этом при прибавлении 50 γ I на 1 *мл* кол-во Д, полученных в среде, составило (в *г* сухого в-ва в 100 *мл*) 0,30 *г*, при прибавлении 200 γ I — 0,53; без добавления I кол-во Д составляло 0,28 *г*. С. Розенфельд

**6Н354. Получение и хранение «мояси» (пророщенные бобы) в виде пачек.** Икэда Макото. Японск. пат. 8858, 2.10.59.—Предложен способ проращивания и хранения мояси (пророщенных бобов для приготовления солода). Бобы помещают в ящики (с пористыми стенками и дном), устанавливаемые в спец. герметич. шкафу, где поддерживается определенная т-ра и влажность. В процессе прорастания бобы «срастаются» в массу, сохраняющую форму ящика. Эти сросшиеся массы целиком перекладывают в спец. стерильные мешки для длительного хранения и транспортировки. Предложенный способ уменьшает затраты труда и исключает или уменьшает возникновение инфекции плесневыми грибами.

Ю. Жмакин

**6Н355. Способ приготовления ликера и полученные продукты.**— Procédé de fabrication de liqueur et produits obtenus. [Albert Moufaouad]. Франц. пат. 1216707, 27.04.60.—Запатентован способ приготовления слабоградусного ликера высокого качества, пригодного к непосредственному потреблению в качестве напитка и для ароматизации кондитерских изделий; остающееся сырье также представляет собой высококачественный товарный продукт. Пример. Смешивают 1 *кг* засахаренной вишни совместно с сиропом, 750 *мл* рома и 2 *г* ванили в стручках и выдерживают смесь в герметически закрытой посуде 40—50 дней при т-ре 5—15°. Из выдержанной смеси отделяют ликер фильтрацией, а остающиеся ягоды, сохранившие свою форму, используют в кондитерских изделиях. Г. Ошмян

**6Н356. Приготовление вкусовых композиций для искусственного сакэ.** Мунэнори Икуо. [Дайто эйё кагаку кабусики кайся]. Японск. пат. 3034, 21.05.57.— К 500 *г* промытой водой желатины добавляют 4 *л* воды, нагревают до растворения. При 40° вводят 5 *г* препарата бычьей поджелудочной железы, прибавлением $Ca(OH)_2$ регулируют pH в пределах 7,2—7,5, и при 40° при добавлении толуола (антисептик) расщепляют желатину. Через 5 суток вводят жидкий экстракт из 100 *г* дрожжей (или конц. диализат), добавляют воды до 5 *л* и оставляют при 40°. Когда кол-во аминного N достигнет 50% от общего кол-ва N, прекращают расщепление нагреванием. Удаляют Ca в виде щавелевокислого, фильтрат концентрируют до 2 *л*. Конц. жидкость диализируют в средней камере электрич. диализатора (3-камерного) 2 часа. Жидкость в катодной камере выпаривают в вакууме до 1/2—1/3 объема, удаляют $NH_3$ и смешивают с жидкостями из средней и анодной камер, после чего добавляют эмульсии гидроокиси Pb. Из фильтрата удаляют избыток Pb $CO_2$ и $H_2S$. После удаления $H_2S$ жидкость обесцвечивают углем, фильтруют, фильтрат концентрируют, сушат и получают 300 *г* порошка, содержащего вкусовые в-ва для искусств. сакэ. Препарат свободен от неприятного запаха, горечи, имеет бледно-желтый цвет, содержит почти все аминокислоты, входящие в состав натурального сакэ и способствующие приготовлению высококачественного напитка. А. Фрадкин

**6Н357. Получение итаконовой кислоты.** Кобаяси Тацукити, Табути Такэо. Японск. пат. 1100, 15.02.57.—Патентуется способ получения итаконовой к-ты из сахаров с применением глубинного культивирования *Aspergillus itaconicus*. В среду с конц-ией $SO_4^{2-}$ 0—0,002% и ионов $Ca^{2+}$ 0,3—0,03% вносят большое кол-во спор гриба. При прорастании и в начале брожения поддерживают т-ру 30° и pH > 2,8. Пример. В среду, содержащую (в %): моногидрата глюкозы 12, $NaNO_3$ 0,5, $KH_2PO_4$ 0,025, $MgCl_2$ 0,005, настоя муки 0,4, при pH 3,5, вносят проросшие споры 50 000 *мл*. Выращивают (7 суток) при 30° во вращающемся барабане (200 об/мин, радиус 25 *мм*) и получают 6% итаконовой к-ты (~50% к сахару). Удаляют мицелий, концентрируют р-р и легко выделяют итаконовую кислоту. А. Фрадкин

**6Н358. Способ экстрагирования хмеля и приготовления пива.** Procédé d'extraction du houblon et bières obtenues. [S. A. L. Rosier, C. B. J. M.— T. Rosier]. Бельг. пат. 565628, 15.07.60.—При кипячении пивного сусла с хмелем происходит превращение малорастворимого гумулона (I) в изогумулон, обладающий большей растворимостью и более сильной горечью. При обычном приготовлении в пиво переходит мало продуктов изомеризации I, кол-во их ⩽30%. Предложен способ, значительно повышающий степень использования горьких в-в хмеля обработкой его после измельчения водой, суслом или другими р-рами, имеющими кислую р-цию и низкий окислительно-восстановительный потенциал. Экстрагирование хмеля проводят 1/2 часа при т-ре 90—100°; экстракт прибавляют к кипящему суслу или после кипячения. Полезно сусло предварительно отфильтровать с кизельгуром для уменьшения кол-ва азотистых в-в, способных увлекать горькие в-ва хмеля. Приготовленное с хмелевым экстрактом пиво имеет высокое качество, себестоимость его более низкая, чем при обычном способе.

В. Платонова

**6Н359. Способ получения из хмеля сухого продукта с оптимальным содержанием изогумулона.**— Procédé d'obtention d'un produit de conserve sec de houblon contenant des quantités optima d'isohumulone. [W. Heyer, F. W. Schick]. Бельг. пат. 558105, 25.03.60.— Для получения продукта с максим. содержанием изогумулона (ИГ) измельченный хмель помещают в сусло плотностью 4—6%, устанавливают pH суспензии (путем подщелачивания) в пределах 8—8,3 и в присутствии фосфатного буфера смесь кипятят 1—2 часа при норм. давлении или 30 мин. при 0,3 *ати*. Р-р отфильтровывают и высушивают распылением, причем коллоиды сусла действуют благоприятно в качестве стабилизаторов. Получается порошок, содержащий горькие в-ва и углеводы в соотношении 1 : 1, обладающий хорошей растворимостью в теплой воде и сусле, значительно отличающийся по составу и растворимости от хмелевых экстрактов, приготовляемых с применением органич. р-рителей. Продукт содержит горькие в-ва, состоящие на 75% из ИГ, и обеспечивает при произ-ве пива экономию хмеля на 50%. Горькие в-ва, обогащенные ИГ, обладают бактериостатич. действием по отношению к туберкулезной палочке и могут применяться для терапевтич. целей.

В. Платонова

**6Н360. Способ регулирования фильтрации сусла.** Hlaváček František. Způsob scezování sladiny a výstřelku. Чехосл. пат. 90893, 15.07.59.—Автоматическая установка для получения прозрачных сусла и промоев состоит из фильтрационного чана (ФЧ), сборника фильтрата и насоса для перекачки чистого продукта. На сборном резервуаре установлен контролирующий давление жидкости прибор, автоматически связанный с вентилем, регулирующим откачку насосом осветленного сусла. При достижении в сборном резервуаре предельного давления контрольный прибор частично перекрывает вентиль и замедляет откачку сусла; регулировка откачивания сусла обеспечивает хорошую проницаемость и целостность слоя пивной дро-

бины в ФЧ. На нагнетательном трубопроводе насоса установлен проточный фотометр, автоматически связанный с 3-ходовым краном. В случае прорыва мутного сусла из ФЧ импульсом, посылаемым фотометром, 3-ходовой кран будет перекрыт и мутное сусло возвратится в ФЧ. Одновременно с этим включается звуковой сигнал, указывающий на нарушение процесса фильтрации. Патентуемая установка увеличивает скорость фильтрации сусла на 30%. Дана схема коммуникаций автоматич. контрольных и сигнальных приборов. Н. Баканов

6Н361. **Устройство для непрерывного брожения сахаросодержащих растворов.** Нилов В. И., Преображенский А. А., Белогуров Д. М., Валуйко Г. Г. Авт. св. СССР, 130466, 5.08.60.—Устройство состоит из нескольких горизонтальных бродильных цилиндров (БЦ), расположенных в одной плоскости (или же в 2 яруса) и соединенных между собой спец. патрубками. БЦ снабжены люками, в крышке которых вмонтированы отводящие газы и пену трубы. БЦ имеют также (для автоматич. регулирования т-ры) электромагнитные контактные термометры, связанные через реле и магнитный пускатель с электродвигателем вентилятора оросительно-воздушной системы охлаждения. Устройство обеспечивает уменьшение нежелательного смешения поступающего сусла с уже выбродившим и создание оптимальных температурных условий для брожения. Приведена схема. Ю. Чельцова

6Н362. **Приготовление газированного напитка.** Ямада Сёити, Отакэяма Ацуюки, Уэно Юсэй. [Начальник налогового управления]. Японск. пат. 5038, 16.07.57.—Для изготовления пенящегося напитка безвредные тритерпеновые глюкозиды (ТТГ), содержащиеся в *Platycodon grandiflorum*, алоэ, некоторых сортах моркови, *Fatsia japonica*. Небольшое кол-во ТТГ способно образовать долго сохраняющуюся пену, не оказывая влияния на запах и вкус напитка. Для получения ТТГ корни перечисленных растений (1 *кг*) несколько раз настаивают в горячей воде (5 *л*), настой выпаривают и сушат, растворяют в крепком метаноле или этаноле (3 *л*), добавляют эфир (4 *л*) и выделяют препарат ТТГ. ТТГ усиливают выделение пищеварительных соков, стимулируют всасывание стенками пищеварительного канала и совершенно безвредны. ТТГ применяют и в алкогольных напитках. Пример. В воде растворяют виноградный сахар, вносят экстракт проса, янтарную к-ту, молочную к-ту, аминокислоты, вводят препарат горьких в-в, приготовленный из хмеля, нагревают, фильтруют, охлаждают и добавляют спирт. На 180 *л* полученной смеси вводят 19 *г* препарата ТТГ, сатурируют $CO_2$ и разливают в бутылки. А. Фрадкин

6Н363. **Получение пенистого газированного напитка.** Ямадзаки Сиёси, Никамэ Такао. [Ямадзаки сюдзо кабусики кайся]. Японск. пат. 8392, 17.09.59.—Предлагается состав, содержащий смесь тритерпеновых глюкозидов, получаемый экстрагированием соевых бобов водой, разб. к-той, щелочью или разб. спиртом с последующим концентрированием. Полученный состав добавляют в безалкогольный или содержащий алкоголь напиток непосредственно перед употреблением. Пример. В воде растворяют при нагревании виноградный сахар, желеобразный экстракт проса, янтарную, молочную к-ты, аминокислоты, минер. соли, фильтруют и после охлаждения добавляют этиловый спирт. К полученному напитку добавляют 0,06% указанного состава тритерпенового глюкозида. Напиток может быть подвергнут сбраживанию дрожжами или же напиток (без его сбраживания) газируют $CO_2$ и упаковывают в герметич. емкости. Добавление указанного состава позволяет получать в напитке густую пену, не уступающую по качеству пивной пене. Ю. Жмакин

6Н364. **Насыщение жидкостей газами.** Miller Francis Justin. Impregnating liquids with gas. Пат. США 2927028, 1.03.60.—Шипучие напитки приготовляют искусств. насыщением жидкостей газом (напр., $CO_2$), подаваемым извне под давлением выше атмосферного. Насыщаемую жидкость в открытых бутылках или других контейнерах, с оставленным вверху их частично незаполненным жидкостью пространством, помещают в закрытый резервуар (Р), имеющий отверстие, закрывающееся пробкой. В этот Р через открытое отверстие нагнетают газ под давлением, превышающим окончательное давление газа, которое будет установлено в жидкости; подачу газа прекращают, закрывая отверстие Р. При насыщении газом жидкость поддерживают в спокойном состоянии так, чтобы газ проникал в нее лишь через верхнюю поверхность жидкости; насыщение заканчивают до наступления равновесия между давлениями газа внутри жидкости и вне ее, после чего давление газа в Р снижают, открывая отверстие в Р, до давления, не превышающего установившееся давление в жидкости; затем отверстие снова закрывают. Пример получения шипучего вина типа шампанского. Белое вино после освобождения его в вакууме от растворенного в нем воздуха, избегая аэрации, разливают по 770 *мл* в бутылки вместимостью 800 *мл*. Незакрытые бутылки с вином на соответствующей подставке, в вертикальном положении помещают в Р, поддерживаемый на горизонтальной оси и сообщающийся с вакуум-насосом и источником сжатого $CO_2$. Для увеличения площади соприкосновения вина с газом Р после помещения в него бутылок наклоняют под углом $\sim 70°$ к вертикали. Из Р сначала удаляют воздух, затем его присоединяют к источнику $CO_2$ и впускают газ, устанавливая его давление в Р 8,8 *ати*; под таким давлением вино при т-ре 15—18° выдерживают 12 час., затем Р осторожно приводят в вертикальное положение, сообщение с газом прекращают, Р открывают и удаляют из него бутылки, которые немедленно укупоривают. С. Светов

6Н365. **Устройство для стерилизации емкостей, предназначенных для хранения жидкости.** Dispositif pour la stérilisation d'un récipient destiné à contenir un liquide [Pierre Geffroy]. Франц. пат. 1218641, 11.05.60.—Описано устройство для стерилизации сосудов и емкостей, предназначенных для налива вина, посредством УФ-облучения. Так как УФ-лучи при воздействии на пищевые продукты могут вызывать образование токсичных для человека в-в и способствовать искусств. старению вин, предлагается контрольное устройство, которое автоматически отключает УФ-лампу, если в стерилизуемом сосуде находится вино или другой пищевой продукт. Приведены схемы устройства на 7 рисунках. Г. Валуйко

6Н366. **Устройство для стерилизации воздуха, поступающего в резервуары с вином и другими жидкостями.** Dispositif pour la stérilisation de l'air destiné à un récipient contenant du vin ou autre liquide [Pierre Geffroy]. Франц. пат., 1217848, 5.05.60.—Описано устройство для стерилизации УФ-лучами воздуха, поступающего в резервуары с хранящимся вином при изменении уровня жидкости при перекачке или при снижении т-ры и уменьшении объема. При снижении уровня жидкости в резервуаре спец. электрич. реле включает УФ-лампу, установленную внутри трубы, по которой в резервуар поступает воздух. Г. Валуйко

6Н367. **Установка для пастеризации жидкостей, в частности, напитков в бутылках.** Installation de pasteurisation de liquides, notamment de boissons en bouteilles [Paul Rabussier]. Франц. пат. 1215036, 13.04.60.—Бутылки с жидкостью продвигаются транспортером (Т) через тоннельную установку, имеющую закрытый остов, снабженный смотровыми оконцами, входным и выходным отверстиями, с загрузочным устройством,

обеспечивающим размещение бутылок на Т. В спец. баках находится вода с различной т-рой, контролируемой в соответствии с циклом пастеризации. Воду из баков нагнетают через фильтры в трубопроводы с вмонтированными в них форсунками, посредством которых производят орошение бутылок с жидкостью. Благодаря спец. устройству вода, орошающая бутылки и стекающая с них, не попадает на цепи, приводящие в движение Т, чем устраняется опасность их окисления. Приведены чертежи установки с описанием отдельных частей. В. Платонова

---

**См. также:** Систематика дрожжей 6С346Бх. Ассимиляция дрожжами к-т цикла трикарбоновых к-т 6С385Бх. Влияние $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ на рост дрожжей 6С413Бх. Содержание аминокислот и витаминов в гидролизате дрожжей, содержащихся в осадке после отгонки спирта в спиртовом произ-ве 6С419. Изучение дрожжей, устойчивых к бензойной кислоте 6С429Бх. Изучение бактерий, образующих молочную к-ту 6С352Бх. Образование глутаминовой к-ты из глюкозы путем брожения 6С365, 6С366Бх. Снижение загрязненности рук в результате выделения побочных продуктов из сточных вод бродильной пром-сти 6И316. Анаэробное сбраживание сточных вод спиртового произ-ва 6И317. Очистка сточных вод установок для перегонки вин 6И318. Сточные воды от произ-ва водки из выжимок 6И319

## УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редакторы *И. Н. Каганов, Ю. С. Чельцова*

**6Н368. Обозначения и их применение в технологических расчетах сахарного производства.** Hauckе Heinrich. Bezeichnungs- und Arbeitsweise in zuckertechnologischen Rechnungen. «Z. Zuckerind», 1960, 10, № 3, 117—123 (нем.; рез. англ., франц.).—Предлагается рациональная терминология и сокращенные буквенные обозначения ряда величин, могущих встретиться при технологич. расчетах сахарного произ-ва. Начало см. РЖХим, 1960, № 24, 98418. А. Карташов

**6Н369. Сахарная промышленность Казахстана и перспективы ее развития.** Земнухова Н. В. «Тр. Ин-та экон. АН КазССР», 1960, 5, 124—140

**6Н370. Из истории сахарной промышленности Львовского экономического района.** Паламарчук М. М. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 10, 15—18

**6Н371. Полузаводские опыты хранения свеклы новым методом.** Vajna S. Ergebnisse halbtechnischer Versuche mit einer neuen Rübenlagerungsmethode. «Z. Zuckerind.», 1960, 10, № 8, 401—410 (нем.; рез. англ., франц.).—Приводятся результаты хранения свеклы в кагатах, укрытых брезентом, с принудительной циркуляцией воздуха, охлаждаемого при помощи холодильной установки на двух з-дах. На з-де Soest уложено 65 *т* свеклы. Для охлаждения воздуха применялась холодильная установка 3600 *ккал/час*; общая продолжительность хранения 135 дней. На хранение была уложена мокрая свекла, выгруженная при помощи гидравлич. установки «Эльфа». На з-де Waghäusel также было уложено 65 *т* свеклы; продолжительность хранения 30 дней. Т-ра в кагатах была в среднем на 2—6° ниже наружного воздуха. В результате применения метода получено уменьшение суточных потерь сахара до 0,008—0,006% при потере веса 0,03% в сутки. Свекла в конце хранения имела такой же тургор, как и при укладке. Приведены 6 таблиц, 8 фотографий, 5 схем установок и 8 диаграмм. А. Карташов

**6Н372. Новый «j»-диффузионный аппарат на сахарном заводе Sarkad.** Leelössy K., Vukov K. Ein neuer J-Diffusionsapparat in der Zuckerfabrik Sarkad. «Z. Zuckerind.», 1960, 10, № 6, 298—299 (нем.).—Сообщаются производственные результаты, полученные в 1959/60 гг. на «j»-диффузионном аппарате, производительностью 700—750 *т/сутки* на з-де Sarkad. Потери сахара в среднем за сезон при переработке 700 *т/сутки* и откачке 122,6% составили 0,29% по весу свеклы. Работа проводилась с возвратом и без возврата жомопрессовых вод. Сообщаются сравнительные данные по содержанию редуцирующих в-в молочной и летучих к-т в соке из диффузии Роберта и из «j»-аппарата. Сравнение технологич. достоинства диффузионных соков из обоих аппаратов показало, что соки практически одинаковы. При вычислении выхода патоки по методу проф. П. М. Силина на основании анализа сока II сатурации получены совпадающие результаты. Работа «j»-диффузии протекала без затруднений. А. Карташов

**6Н373. О работе диффузионной батареи с дополнительной циркуляцией на Ново-Троицком сахарном заводе.** Добронравов Ф. Н., Журавлева З. Д., Герасимова А. М. «Тр. групповых лабор. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти». Киев, 1959, 43—47.— Для увеличения производительности диффузионной батареи Лозинским Р. Б. было предложено применить дополнительную циркуляцию, заключающуюся в том, что через 5—6 диффузоров хвостовой части батареи вода — сок прокачивается насосом барометрич. воды, а затем специально установленным циркуляционным насосом сок подается во вторую часть батареи. Деление батареи на две ступени производится автоматически, при помощи золотников, кинематически связанных с винтом сокового вентиля и сервомоторами, управляющими клапанами дополнительно смонтированных 14 вентильных коробок. Заводские наблюдения показали, что производительность диффузионной батареи с применением дополнительной циркуляции увеличивается по сравнению с обычным методом работы на 3—10,5% при тех же потерях сахара. К недостаткам работы с дополнительной циркуляцией относятся частичное пропускание сока через неплотности клапанов в отдельных диффузорах и несколько большее забивание стружкой нижних сит диффузоров, с которых сок направляется на циркуляционный насос. Г. Бенин

**6Н374. О влиянии инвертного сахара на скорость седиментации и фильтрации нефильтрованного сока после I сатурации.** Osvald R. Über den Einfluß des Invertzuckers auf die Sedimentations- und Filtrationsgeschwindigkeit des Schlammsaftes nach der I. Saturation. «Zuckererzeugung», 1960, 4, № 6, 180—182( нем.).— Проведены лабор. опыты очистки диффузионного сока с добавлением к нему различных кол-в (от 0,25% до 2,0%) чистого инвертного сахара (ИС). Очистка производилась по трем вариантам А, В и С. В вариантах А и В к подогретому до 80° диффузионному соку добавляли в один прием 1,5% CaO, дефековали 5 мин. и сатурировали. В варианте С, подогретый до 80° диффузионный сок, прогрессивно обрабатывали 0,25% CaO, в течение 12 мин., добавляли остальное кол-во извести (1,25%), дефековали и сатурировали. В сатурационном соке определяли фильтрационный коэф. $F_k$ по методике Бригель — Мюллера, скорость осаждения осадка $S$ в *см/мин* и объем осадка $V$ через 12 мин. после начала осаждения. При работе без преддефекации (варианты А и В) уже содержание 0,5% ИС в диффузионном соке увеличивает на 70% $F_k$, уменьшает на 50% $S$ и увеличивает $V$ на 20%. В варианте С, добавление 0,5% ИС также дает заметное ухудшение фильтрационных и седиментационных показателей: $F_k$ увеличивается на 50%, $S$ уменьшается также на 50%, а $V$ увеличивается на 15%. А. Карташов

**6Н375. Оптимальная реакция сока 2-й сатурации.** Карташов А. К., Жижина Р. Г., Максимо-

ва Н. А. «Тр. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти», 1960, вып. 7, 25—49.—Дан обзор современной литературы, посвященной работе II сатурации, и приведены результаты лабор. опытов установления оптимального значения pH сока II сатурации, по влиянию отклонения от оптимального pH на II сатурации на выпадение Са при выпаривании, по выделению из сока II сатурации $CaCO_3$, находящегося в соке в виде пересыщенного р-ра, по значению т-ры во время II сатурации и суммарной щелочности. Опыты показали, что оптимальная р-ция на II сатурации, соответствующая миним. содержанию Са-солей, колеблется в широких пределах pH от 8,8 до 10,0, в зависимости от состава сока; при строгом соблюдении оптимальной р-ции и удалении $CaCO_3$ не наблюдается при выпаривании сока заметного уменьшения содержания Са; аппаратура, автоматизирующая работу II сатурации, должна обеспечивать поддержание оптимального pH с точностью $\pm 0{,}1$; $CaCO_3$, находящийся в р-ре в пересыщенном состоянии, почти полностью удаляется при фильтрации сока II сатурации через набранный грязью фильтрпресс; рекомендуется устанавливать после котла II сатурации, перед фильтрацией, выравнивающий сборник. Библ. 22 назв.

Г. Бенин

**6Н376. Некоторые замечания о «карбонатном способе».** Vajna S. Einige Bemerkungen über das «Carbonatverfahren». «Z. Zuckerind.», 1960, 10, № 7, 354—356 (нем.).—На основании ряда критич. замечаний (см. РЖХим, 1961, 2Н292) по «карбонатному способу» обессоливания соков ионитами (трудность установления конечной точки сатурации в присутствии большого кол-ва аммиака, сложность обслуживания, высокая стоимость удаления 1 *т* несахаров, недостаточный процент удаления их и по технологич. деталям), автор считает, что этот способ не имеет тех преимуществ, какие ему приписывает изобретатель.

А. Карташов

**6Н377. Изучение фильтрации экстракционной жидкости в слое свекловичной стружки применительно к ротационным диффузорам.** Коваль Е. Т., Загорулько А. Я., Липец А. А. «Тр. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти», 1960, вып. 7, 103—123.—В результате исследований неустановившейся фильтрации жидкости в слое нагретой свекловичной стружки установлено, что слой свекловичной стружки под действием гидродинамич. сил фильтрационного потока сжимается, причем это сжатие растет в направлении потока и на участке слоя, непосредственно примыкающем к ситу, оно принимает максим. значение; деформация слоя зависит от высоты его, от длины свекловичной стружки и с ростом этих показателей увеличивается; продолжительность фильтрации увеличивается с увеличением уд. нагрузки на единицу площади фильтрующей поверхности и длины свекловичной стружки. Неустановившийся фильтрационный поток нагретой стружки имеет турбулентный характер и описывается критериальным ур-нием $Eu = Re^{-0}Ho^{0,45}$, где $Eu^{-}$, Re и Ho — соответственно критерий Эйлера, Рейнольдса и гомохронности. На основе полученных эксперим. данных предложен расчет поверхности фильтрующих сит в камерах ротационных диффузоров.

Г. Бенин

**6Н378. Эффект очистки диффузионного сока при разной продолжительности сатурирования.** Гопак А. К., Пустоход А. П. «Тр. групповых лабор. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти». Киев, 1959, 63—64.—При лабор. опытах очистки диффузионного сока (2,5% СаО к весу свеклы), полученного на Шполянском з-де в марте при переработке низкокачественной свеклы было установлено, что при медленной сатурации (20—25 мин.) эффект очистки составил 22,5%, в то время как при быстрой сатурации (7—10 мин.) 28,8%, причем цветность сока II сатурации в первом случае была 23,6° Штаммера, а во втором — 17,8° Штаммера.

Г. Бенин

**6Н379. Затраты материалов и рабочего времени при работе вакуум-фильтрационной установки.** Ewers W. Aufwand an Material und Arbeitszeit bei der Filtration mit Drehfiltern. «Zuckererzeugung», 1960, 4, № 6, 184—185 (нем.).—Установка на з-де Haldensleben производительностью 1600 *т/сутки* состоит из 2 отстойников системы Passos диам. 4,4 *м* и трех бескамерных вакуум-фильтров с поверхностью фильтрации 20 *м*², из которых два находятся в работе и один в резерве. Приведены данные за 3 сезона о расходе электроэнергии рабочей силы на обслуживание фильтров и контрольной фильтрации и транспортировке грязи резиновым транспортером. Хлопчатобумажная ткань на фильтрах менялась каждые 25 дней. Резина для уплотнения камеры отдувки служила без замены в течение всего произ-ва. Приведены также данные о затрате рабочей силы на ремонт оборудования во внепроизводственный период.

А. Карташов

**6Н380. Обессахаривание мелассы по способу Ассалини на полузаводской опытной установке.** Schiweck Hubert. Die Melasseentzuckerung nach dem Assalini-B-Prozeß in einer halbtechnischen Versuchsanlage. «Z. Zuckerind.», 1960, 10, № 7, 342—349 (нем.; рез. англ., франц.).—Кратко описано обессахаривание мелассы по способу Ассалини путем параллельного пропускания разбавленной ранее полученным элюатом мелассы через колонны с катионитом и анионитом. После смешения элюатов из обоих реакторов получается сироп с доброкачественностью 80 ед. Теоретич. основы процесса и результаты лабор. эксперим. данных опубликованы ранее (РЖХим, 1960, № 13, 54592). Приведены результаты испытания способа Ассалини на полузаводской установке, состоящей из двух ионитовых реакторов (диам. 620 *мм* и высотой 2800 *мм*), заполненных 500 *л* ионита и необходимого вспомогательного оборудования, насосов, сборников, контрольных приборов. Опыты на полузаводской установке в основном подтвердили данные лабор. исследований. Результаты опытов представлены в 7 таблицах, в которых приведены кол-ва получающихся продуктов, их состав (поляризация, доброкачественность, pH, зола, редуцирующие в-ва), расход реактивов на регенерацию и стоимость переработки 100 *т* мелассы в сутки.

А. Карташов

**6Н381. Влияние доброкачественности мелассы на потери сахара в мелассе.** Hrubíšek Josef. Vliv čistoty melasy na ztráty cukru v melase. «Listy cukrovarn. Inform. služba», 22—23 (чешск.)

**6Н382. Новое в барабанных сушильных установках сахарной промышленности.** Schwieter Arthur. Neuerungen an Trommeltrocknungsanlagen in der Zuckerindustrie, «Z. Zuckerind.», 1960, 10, № 8, 410—414 (нем.; рез. англ., франц.).—Перечисляется ряд практич. мероприятий, способствующих повышению производительности жомосушильных барабанов и улучшению коэф. использования топлива. Дано 5 диаграмм и 6 чертежей.

А. Карташов

**6Н383. О применении фильтров типа ФВ для улавливания сахарной пыли.** Кожемякин С. Т. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 10, 25.—Испытания, проведенные в 1959 г. на Кобелянском сахарном з-де, подтвердили полную непригодность этого фильтра для сахаросушильных установок.

М. Г.

**6Н384. Приборы, применяемые на сахарных заводах английской сахарной корпорации.** Withers R. M. T. Instrumentation in the British Sugar Corporation. 3. «Instrum. Practice», 1960, 14, № 4, 355—358 (англ.).—Описаны типы вентилей с различным устройством клапанов и дана характеристика применения их для автоматич. контроля. Рассмотрены различные системы вариаторов скоростей (электрич. и гидравлич.),

применяемых в схемах автоматики для изменения числа оборотов свеклорезок, шнеков, диффузионных аппаратов, сушилок жома и прочего оборудования. Часть 2 см. РЖХим, 1960, № 24, 98420. Г. Бенин

**6Н385. Самодействующий прибор для наблюдения за валом сахарных центрифуг.** Kirchner Walther, Seligmann Heinrich. Selbsttätige Pendelüberwachung für Zuckerzentrifugen, «Siemens-Z.», 1960, **34**, № 8, 489—490 (нем.).—При автоматизированных, периодически работающих центрифугах, колебание вала при неравномерном заполнении утфелем могут достигнуть недопустимой величины. Для обеспечения безопасности работы необходимо приспособление, автоматически воздействующее на привод центрифуги, когда биения вала угрожают безопасности работы. Предлагается прибор, состоящий из индуктивных катушек с железным сердечником, установленных с обоих сторон вала. Катушки включены по мостовой схеме и питаются переменным током промышленной частоты. Поступающий от мостовой схемы ток после усиления и выпрямления поступает на реле, воздействующее на привод центрифуги. А. Карташов

**6Н386. Колориметрическое определение сахаров с применением раствора камфары в серной кислоте.** Matsuo Yoshiyuki, Nanba Akira. «Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol.», 1960, **38**, № 4, 188—192, 18 (японск.; рез. англ.).—Опыты показали, что применение 1%-ного р-ра камфары в конц. $H_2SO_4$, нагретого до 100° для колориметрич. определения глюкозы, дает мало чувствительную р-цию. Лучшие результаты получены при использовании камфары, растворенной в менее конц. $H_2SO_4$ и при нагреве до более низкой т-ры — при этих условиях хорошо может быть определена фруктоза или ксилоза в присутствии глюкозы. Г. Бенин

**6Н387. Определение сахарозы в свекле.** Остапенко В. Н. «Тр. групповых лабор. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти». Киев, 1959, 74—77.—Сравнительные опыты по определению сахарозы в свежей и нормально сохраненной (в течение <100 суток) свекле методом горячей водн. дигестией (1) и методом тройной поляризации с двумя ферментами (2) дали совпадающие результаты, в то время как при анализе свеклы длительного хранения по методу (1) получаются результаты на 0,92% выше, чем по методу (2). Расхождение между содержанием сахарозы, определенным методами (1) и (2) в замороженной и оттаявшей свекле, достигает 3,04%; делается вывод о том, что метод (1) может быть применен только для анализа свежей и качественно сохраненной свеклы. Г. Бенин

**6Н388. Влияние температуры и длительности варки дигестии на результаты показаний содержания сахара в свекле.** Остапенко В. Н., Зозуля В. Г. «Тр. групповых лабор. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти». Киев, 1959, 78—80.—Лабораторные опыты показали, что при определении содержания сахара в свекле методом горячей дигестии вполне достаточна т-ра 75° при длительности дигерирования 30 мин., и что при условии хорошего взбалтывания содержимого дигестионного сосуда нет необходимости отфильтровывать всю жидкость; для поляризации можно ограничиться получением 50—60 *мл* фильтрата. Г. Бенин

**6Н389. Применение метода пламенной фотометрии для определения содержания калия и натрия в продуктах сахарного производства.** Цируль В. А. «Тр. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти», 1960, вып. 7, 74—86.—Описан пламенный фотометр, который был собран по схеме, включающей следующие элементы: источник света — пламя метано-воздушной смеси; оптич. система — интерференционные светофильтры с максимумом пропускания для Na 5890 А ±30, для К 7680 А ±30 и для Ca 6220 А ±30; фотоэлементы для Ca и Na — селеновые с максимумом 6000 А и для калия — сернисто-серебряный с максимумом 7000—9000 А, регистрирующее устройство — зеркальный гальванометр $Г_3С$-47 чувствительностью $5{,}7 \cdot 10^{-10}$ *а/мм* с логарифмич. шкалой. Опыты показали, что пламенным фотометром можно определять К и Na в мелассе в течение 2—3 мин., не превращая ее в золу, фотометрируя в пламени р-р мелассы в дистилл. воде конц-ией 10 *г/л*; методом пламенной фотометрии оказалось возможным определять в течение 5—8 мин. содержание К и Na в золе мелассы и в золе свеклы, фотометрируя в пламени р-р золы в разб. HCl (0,02 н.), применяя для устранения влияния кальция метод компенсации. Библ. 21 назв. Г. Бенин

**6Н390. Процесс производства сахара из сахарного тростника с растворителем, при котором исключается образование мелассы и достигается максимальный выход сахара.** Rau Kanchi Seshagiri. The solvent process for the manufacture of sugar. A process that eliminates the formation of molasses and enables maximum recovery of sucrose from sugar cane and similar materials. «Indian Sugar», 1960, **10**, № 3, 205—210, 213—214 (англ.).—На основе более чем 500 лабор. опытов предлагается схема получения сахара из тростниковосахарного сока. К сырому соку, полученному из тростника обычным, прессовым способом, добавляют 5—10% (по объему сока) р-рителя (нормального или вторичного бутилового спирта), перемешивают, нагревают до 80° на водяной бане в течение 7—10 мин. и затем смесь охлаждают; при стоянии смеси образуются 3 четко ограниченные слоя: нижний — чистый, бесцветный или почти бесцветный слой сока; верхний — чистый, зеленого цвета слой, представляющий собой р-ритель с экстрагированным из сока хлорофиллом и воском в небольшом кол-ве; средний — плотный, полутвердый, коричнево-черный слой, в состав которого входят несахаристые в-ва сока и часть воска. После разделения слоев из верхнего слоя путем паровой дистилляции регенерируют р-ритель, с одновременным получением хлорофилла и воска; нижний слой, являющийся очищ. соком, подвергают обработке ацетоном, в результате чего вновь образуются два слоя — верхний слой, состоящий из ацетона и инвертного сахара, и нижний слой, представляющий собой конц. р-р сахарозы, из которого, при дальнейшем добавлении ацетона, может быть получена сахароза в аморфном, а при известных условиях, и в кристаллич. состоянии. Расход ацетона (8—15 объемов на 1 объем сока) зависит от плотности сока — чем ниже плотность сока, полученного после обработки бутиловым спиртом, тем больший расход ацетона и наоборот. При отгонке ацетона получается пищевой сироп. В качестве р-рителей был испытан ряд спиртов, кетонов, эфиров и других соединений; предпочтение автор отдает бутиловым спиртам. В качестве преимуществ нового способа получения сахара отмечаются простота, быстрота и дешевизна его; к недостаткам отнесены — горючесть р-рителей и необходимость иметь большие кол-ва ацетона. Приводятся соображения о преодолении выявившихся недостатков; в частности, высказано предположение, что предварительное сгущение сока на выпарке многократного действия перед обработкой его ацетоном может резко уменьшить потребность в последнем; применение вакуум-аппаратов для кристаллизации сахара позволит получать сахарозу из сиропа в нормальной кристаллической форме. Г. Бенин

**6Н391. Удаление взвешенных частиц из соков перед их очисткой осветлением [в тростниковосахарном производстве].** Payne John H., Sloane George E. Eliminación de materias suspendidas en los jugos, antes de ser clarificados. «Bol. azuc. mexic.», 1960, № 127, 28—33 (исп.).—Описаны центрифуги, сепараторы и другое оборудование. Также рекомендуется нагревание соков и добавление растворимых в воде полиэлектролитов синтетич. полимеров. И. Скурихин

**6Н392. О нормировании расхода воды на пробеливание сахара в центрифугах 1-го продукта.** Твердохлебов Л. С., Горбань Д. В. «Тр. групповых лабор. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти». Киев, 1959, 65—71.—Заводские опыты показали, что расход воды на пробеливание сахара при фуговке утфеля 1 продукта составляет 6,22% к весу утфеля с колебаниями от 5,2 до 7,9%. Составлен график, показывающий зависимость между расходом воды на пробеливание сахара, выходом кристаллич. сахара и цветностью его. Подсчитано, что увеличение расхода воды на 1% вызывает уменьшение выхода кристаллич. сахара на 2,5% к весу утфеля I продукта или на 0,75% к весу свеклы и при этом уменьшается мощность вакуум-аппаратов и центрифуг на 5%. Для учета расхода воды на пробеливание рекомендуется устанавливать счетчики дискового типа «ДБ». Г. Бенин

**6Н393. Порча сахара во время хранения.** Dubourg T., Devillers P. Avaries survenues à des sucres cuites en cours de stockage. «Sucrerie franç.», 1960, 101, № 7, 163—165 (франц.).—Определяли потери сахара при хранении сахара-сырца насыпью на складе при т-ре 40—50°. В центре кучи, где т-ра была почти постоянной, сахар изменялся, увеличивалось кол-во редуцирующих в-в, понижался pH; появлялась коричневая окраска. Из сахара было отобрано 2 пробы и проведено 3 серии анализов: микробиологич., хим. и ионообменный анализы. Результаты показали, что при хранении значительно уменьшается число бактерий, увеличивается содержание редуцирующих в-в с 0,073 до 2,17 и понижается pH с 6,35 до 4,3. В сильно поврежденном сахаре исчезли аминокислоты, вступившие в р-цию с редуцирующими в-вами. Проведен лабор. опыт хранения в течение 75 дней сахара в закрытом сосуде при 60°. Получены результаты, аналогичные результатам заводского хранения. Проба сахара, доведенная разб. щелочью до pH 7,3, при хранении в течение 2 месяцев при т-ре 60° сохранилась хорошо. А. Карташов

**6Н394. Изучение применения ионообменников в рафинадном производстве. VIII. Обесцвечивающая способность и пористость в сильноосновных ионообменниках, применяемых в хлор-цикле. IX. Продолжительность работы сильноосновных ионообменников, применяемых в хлор-цикле.** Iwashina Susumu. «Нихон ногэй кагаку кайси, Nippon nogei kagaku kaishi, J. Agric. Chem. Soc. Japan», 1959, 33, № 6, 433—437; 437—444 (японск.).—Сообщение VII см. РЖХим, 1961, 5Н315

**6Н395. Результаты применения автоматического прибора для анализов на сахаро-рафинадном заводе Sucrest.** Chang James K. T. Results of auto analysis at Sucrest refinery. «Sugar y Azucar», 1960, 55, № 6, 25—26, 41 (англ.), 47—48, 82 (исп.).—Сообщается об успешном применении автоматич. анализатора для непрерывного определения содержания сахара в конденсационных, барометрич., промойных и других водах и в жидкой фильтрпрессной грязи на з-де Sucrest (США). Исследование вод 26 точек рафинадного з-да установило, что наибольшие потери сахара имеются в барометрич. воде и в жидкой фильтрпрессной грязи. Отмечается, что при содержании в барометрич. воде, кол-во которой в сутки 26 000 *м*³, всего лишь 0,003% сахара за год (300 суток) з-д теряет 233,5 *т* сахара. Г. Бенин

**6Н396. Естественная убыль сахара — рафинада при его хранении в складских помещениях Ходоровского сахзавода.** Кохан М. А., Симакова Е. Т. «Тр. групповых лабор. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти». Киев, 1959, 147—153.—Заводские опыты, проводившиеся в 1951 и 1952 гг., показали, что при хранении сахара-рафинада в складах в течение 9 (1951 г.) и 13 месяцев (1952 г.) имеет место общая потеря веса на один мешок (70 *кг*) в размере 192,3 *г* (1951 г.) и 144,7 *г* (1952 г); 72,3% потерь веса приходятся на механич. потери при переброске мешков, 15,5% составляют потери веса из-за уменьшения содержания влаги в сахаре-рафинаде и 11,6% потерь веса обусловлены усыханием тары (для опытов 1951 г.). Опыты также показали, что потери веса сахара-рафинада, затаренного в мешки тем большие, чем выше первоначальное содержание влаги в сахаре и т-ра при упаковке. Рекомендуется взвешивание производить через сутки после упаковки и охлаждения мешков с рафинадом в спец. помещении. Г. Бенин

**6Н397. Сахароза как сырье для химической промышленности.** Hirsch Eberhard. A szaccharóz, mint vegyipari nyersanyag. «Magyar kém. lapja», 1960, 15, № 8, 343—346 (венг.).—См. РЖХим, 1960, № 2, 6787

**6Н398. Кристалличность картофельного крахмала.** Sterling Cl. Crystallinity of potato starch. «Stärke», 1960, 12, № 6, 182—185 (англ.; рез. нем., франц.).—Путем измерения дифракции рентгеновских лучей при прохождении через анализируемые образцы проведено определение кол-ва кристаллизованного в-ва в крахмале (К). Исследованы нативный картофельный К и растворимый К Линтнера, как воздушно-сухие, так и увлажненные влажным воздухом. Описана и обоснована выбранная методика. Степень кристалличности воздушно-сухого картофельного К составила 21%, увлажненного 28%, воздушно-сухого К Линтнера 27%, увлажненного — 34%. Около 7% аморфного К при увлажнении приобретает упорядоченную структуру. Сопоставление полученных результатов с аналогичными данными, найденными другими способами, показало, что они близки друг к другу. А. Жушман

**6Н399. Облучение γ-лучами прокипяченного импортного риса. I. Действие γ-облучения на импортный рисовый крахмал.** Takaoka Ken'ichi, Kawazu Sonoko, Nishimura Akemi, Mishina Akira. «Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol.», 1960, 38, № 2, 88—91, 7 (японск., рез. англ.).—Изучено действие γ-лучей на импортный рисовый крахмал (К). Установлено, что в результате обработки снижается вязкость клейстера К, увеличивается его редуцирующая способность, уменьшается степень окраски К-йодного комплекса, растет щел. лабильность. После облучения происходило изменение кривой вязкости и увеличение усвояемости К. Под действием γ-лучей значительному разрушению подвергаются прямые цепочки компонентов К и ослабевает прочность структуры мицеллы. А. Жушман

**6Н400. Модифицированный крахмал I. Физико-химические свойства. Инфракрасный абсорбционный спектр пленок нативного и модифицированного крахмалов.** Horitsu Keisuke. Modified starch. I. Physicochemical properties: On infrared absorption spectra of native starch and modified starch using film. «Bull. Agric. Chem. Soc. Japan», 1960, 24, № 1, 44—51 (англ.).—Путем тщательной обработки из картофеля приготовлены образцы нативного крахмала (НК), часть которых была подвергнута модификации, размешивая 30 *г* НК в 300 *г* формамида, выдерживая смесь 6¹/₄ часа при 140°, отфильтровывая и осаждая в метаноле. Образцы крахмала были использованы для приготовления пленок весом 1 *мм*² 0,027 *мг* (из НК) и 0,019 *мг* из модифицированного крахмала (МК). Пленки подвергнуты гидратации или обработке парами тяжелой воды и затем проанализированы в сухом и увлажненном виде с помощью спектрофотометра. Проведено сравнение ИК-спектров, полученных для различно обработанных пленок НК и МК. Установлено, что длина волн, характерная для отдельных полос спектра, изменялась при обработке незначительно или оставалась неизменной. При анализе пленок МК в спектрах были обнаружены новые полосы. Результаты опытов обсуждены с точки зрения возникновения изменений в строении молекул НК после его обработки. Абсорбционные по-

лосы, обнаруженные только в спектрах МК, по-видимому, следует отнести к группам CO, возникновение которых обусловливает отличие МК от НК. А. Жушман

6Н401. **Очистка сока сахарного сорго при помощи ионообменников. II. Содержание сахаров в различных частях сахарного сорго.** Ivančenko D., Zajac P. Čistenie cirokovej štavy vymieňačmi iónov. II. Rozmiestenie obsahu cukrov v rozličnych častiach cukrového ciroku. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 4, 298—300 (словацк., рез. русск., нем.).—Приведены анализы соков, полученных из различных частей стебля сахарного сорго. Стебли длиною 216 *см*, содержащие 8—9 междоузлий, рассекали на 8—9 частей. Из полученных проб на прессе отжимали сок. В соках определяли: сухие в-ва, сахарозу, глюкозу, фруктозу, прямую и инверсионную поляризацию, доброкачественность, углекислую золу. Установлено, что максим. кол-во углеводов (сахарозы 13,8, фруктозы 1,2, глюкозы 0,5%) и миним. кол-во золы содержится в четвертом междоузлии снизу, что согласуется с теоретич. предположениями. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 10, 40501. Е. Шнайдер

6Н402. **Определение свободной кислотности меда.** Pangaud, Mme. Dosage de l'acidité libre d'un miel. «Bull. apic. inform. et docum. scient. et techn.», 1959, 2, № 2, 11—14 (франц.; рез. англ., нем.).—При определении кислотности меда титрованием с фенолфталеином до pH 8,3 получаются ошибки в 66% для цветочного и 32% для лесного меда. Для точного определения кислотности меда рекомендовано строить кривую его нейтр-ции, т. е. отмечать pH после каждого прибавления р-ра NaOH. Показано, что цветочный мед следует титровать до pH 6, лесной — до pH 7. М. Щ.

6Н403. **Вязкость пектиновых растворов.** Miura Hiroshi, Mizuta Takashi. «Сёкурё кэнкюсё кэнкю хококу, Rept Food Res. Inst.», 1959, № 14, 6—8 (японск.)

---

6Н404. **Получение клеевых материалов.** Касавара Фумио, Накаяма Хиротаро, Куроива Иосимори, Осуми Сёдзи, Икэно Кацудзи. Японск. пат. 2022, 30.03.57.—Приведена рецептура клеевых материалов на основе альгиновой кислоты. К. Т.

---

**См. также:** Синтез дисахаридов с α-биозидными связями 6Ж307. Эфиры сахарозы 6Ж308. Колич. определение углеводов методом распределительной хроматографии на бумаге 6Д232. Определение тяжелых металлов в мелассе из сахарного тростника и свеклы 6Д90. Очистка транспортерномоечных вод сахарных з-дов 6И315. Хроматографич. определение растворенных органич. в-в в отстоенных сточных водах сахарных з-дов 6И314

## ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редакторы *А. А. Зиновьев, А. П. Хованская*

6Н405. **Пятнадцать лет развития жировой промышленности.** Solničková Zdeňka. Patnáct let rozvoje tukového průmyslu. «Průmysl potravin», 1960, 11, № 7, 337—340 (чешск.)

6Н406. **Развитие производства и потребления жиров.** Brdek Miroslav, Daniel Vladimír. Vývoj světové výroby a spotřeby tuků. «Průmysl potravin», 1960, 11, № 8, 414—418 (чешск.)

6Н407. **Современная технология жиров и жировых продуктов. LXIV—LXV. Основы извлечения масел и жиров из сырья.** Kaufmann H. P., Grothues B. Neuzeitliche Technologie der Fette und Fettprodukte LXIV—LXV. Die Grundlagen der Gewinnung der Öle und Fette aus den Rohstoffen. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1960, 62, № 1, 42—50; № 2, 118—123 (нем.).— *LXIV*. Описаны типы тарелочных центрифуг для разделения и осветления жидкостей, для непрерывного и периодич. удаления шлама и различные модификации их.

*LXV*. Описаны центрифуги-экстракторы (ЦЭ) для экстракции жидкости из смеси ее с другими: контактор — для вымывания мыла из переэтерифицированного свиного смальца, «лювоста» — одно-, двух- и трехступенчатые ЦЭ, шнековые ЦЭ. Даны фотоснимки, чертежи. Указаны фирмы изготовители, фотоснимки, чертежи. Ч. LXIII см. РЖХим, 1961, 5Н334. Г. Ш.

6Н408. **Новые данные, касающиеся получения оливкового масла.** Demay J. Matériel neuveau de préparation et de traitement des pâtes d'olive dénoyautées. «Oléagineux», 1960, 15, № 7, 565—568 (франц.).—Описаны установка и процесс выделения масла из оливок. Процесс состоит из следующих стадий: промывание оливок, разминание их и отделение косточек от мякоти. Далее, следует механич. обработка мякоти в спец. новой конструкции аппарате слив отделившегося масла, из которого затем в турбодекантаторе отделяют фуз. Частично обезжиренную мякоть подвергают прессованию. В выжимках остается ~18% воды и ~20% масла, которое выделяют экстракцией. Из 100 *кг* оливок получают до 22 *кг* косточек, из которых выделяют 3—4 *кг* ядер, дающих 0,6—0,7 *кг* масла. Приведены аппаратурная и схема произ-ва масла, а также описание новой конструкции аппаратов. Е. С.

6Н409. **Опыт получения масла из виноградных косточек.** Шухгалтер М. Я. «Маслоб.-жир. пром-сть», 1960, № 1, 8.—Указано, что из виноградных косточек, отобранных из виноградных выжимок до начала процесса брожения, прессованием получено виноградное масло темного цвета с зеленоватым оттенком, кислотное число 6,16 уд. вес 0,919, перекисное число 0,210. Указано, что при промышленной переработке можно добиться выхода масла до 10%. Подробно описан процесс получения масла. Н. Любошиц

6Н410. **Исследование жирных кислот масла *Pongamia Glabra* путем образования аддуктов с мочевиной.** Mehta T. N., Meshramkar P. M. Extractive crystallisation of the component fatty acids of Karanja (*Pongamia Glabra*) oil with urea. «Indian J. Appl. Chem.», 1960, 23, № 1, 23—30 (англ.).—Даны результаты изучения состава жирных к-т масла, выделенных через аддукты с мочевиной, а также и методом Твитчеля (через Pb-соли). Установлен следующий состав к-т (в %): пальмитиновая 3,66; стеариновая 7,10; арахиновая 3,8; бегеновая 4,75; лигноцериновая 3,47; церотиновая 1,39; олеиновая 44,54; линолевая 18,28 и эйкозеновая 12,41. Из резюме авторов

6Н411. **Очистка кислых масел с целью получения из них стойких дистиллированных кислот.** Uzzan A., Lauchard Y. Epuration des huiles acides en vue d'obtenir des acides gras distillés stables. «Rev. franc. corps gras», 1960, 7, № 5, 267—274 (франц.).—Описаны способы очистки арахисового масла (АМ) и рапсового масла (РМ), дающие возможность получать из этих масел стойкие дистил. жирные к-ты. Отмечается, что примеси соединений железа, окисленные жирные к-ты, пигменты (каротиноиды, хлорофилл, ксантофилл), продукты разложения (образующиеся при нагревании семян и масла), слизистые в-ва, окисленные органич. в-ва и азотсодержащие в-ва благоприятствуют процессам окисления и образования окраски, как масел, так и жирных к-т, выделенных из них. Показано, что наилучший метод удаления соединений железа заключается в обработке жиров при 70° в течение 30 мин. 50%-ной $H_3PO_4$, взятой в кол-ве 15% от масла. Этим путем из РМ было удалено 96% Fe, а из АМ 91%. Окисленные к-ты и пигменты следует удалять обработкой адсорбентами (напр., нагреванием при 90° в течение 30 мин. с активированным углем), при этом содержание окисленных к-т снижается, напр. с 2,25

до 0,28%. Омыление жиров и последующее выделение жирных к-т полностью освобождает их от слизистых в-в и частично от окисленных жирных к-т. Вакуум-перегонка при т-ре не выше 200°/0,5—1 *мм* выделенных жирных к-т из очищ. тем или иным путем РМ и АМ не дала фракций полностью свободных от Fe и от окисленных к-т (оставалось Fe 0,0001%, окисленных к-т 0,3—0,4%). Отмечается, что низшие к-ты, альдегиды, кетоны и продукты разложения белков отгоняются вместе с жирными к-тами. Для получения стойких по отношению к окислительным процессам дистил. жирных к-т предлагается следующий метод очистки АМ: обработка 50%-ной $H_3PO_4$, затем омыление при 20° Бé NaOH и выделение жирных к-т 50%-ной $H_2SO_4$. Высказано предположение, что окисленные в-ва жиров делятся на три группы: 1) продукты расщепления карбонильных и гидроксильных соединений, попадающие при перегонке в головные фракции; 2) гидроксильные производные в кол-ве 0,2—0,3%, имеющие мол. вес и т. кип., близкие к жирным к-там; 3) ди- и тримерные окисленные производные, остающиеся в остатке от перегонки. Роль лимонной к-ты при перегонке жирных к-т острым паром точно не установлена, по-видимому, лимонная к-та связывает металлич. примеси и возможно какие-то органич. соединения, что возможно исключает прохождение окислительных процессов при перегонке. Е. Смольянинова

**6Н412. Получение чистого госсипола из дианилингоссипола.** Smith F. H. Preparation of pure gossypol from dianilinogossypol. «J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1960, 37, № 6, 286—288 (англ.).—Чистый госсипол (I) получают из дианилингоссипола (II) путем обработки посредством $CH_3COOH$ с последующей перекристаллизацией образовавшегося соединения I с $CH_3COOH$ (III) и, после удаления из II к-ты, перекристаллизацией I из смеси: эфир-петр. эфир или смеси: эфир-спирт-вода. К суспензии 50 *г* II в смеси 750 *мл* эфира и 750 *мл* лед. $CH_3COOH$ добавляют при перемешивании и охлаждении (18—20°) 90 *мл* конц. $H_2SO_4$, затем 200 *мл* дистил. воды. Отфильтровывают соединение III промывают, сушат и дважды перекристаллизовывают следующим образом: добавляют к осадку 1200 *мл* дистил. воды, содержащей 0,3—0,4 *г* $NaHSO_3$ и 600 *мл* свободного от перекисей эфира, размешивают до растворения I, отделяют эфирный слой, промывают его водой (400 *мл*, содержащей 0,1 *г* $NaHSO_3$), отфильтровывают небольшой остаток негидролизованного II, добавляют равный объем лед. $CH_3COOH$ и через 10 мин. отфильтровывают осадок III, промывают эфиром и низкокипящим петр. эфиром или гексаном. Получение I из соединения III ведут следующим образом: обрабатывают 50 *г* соединения III 600 *мл* эфира и 1200 *мл* воды, содержащей 0,3—0,4 *г* $NaHSO_3$, отделяют и промывают дважды эфирный слой водой (400 *мл*), сушат безводным $Na_2SO_4$ и упаривают в вакууме до 200 *мл*. Добавляют 400 *мл* 95%-ного спирта, охлаждают льдом до 15—20° и смешивают с 300 *г* измельченного льда (полученного из дистил. воды), затем при перемешивании добавляют 100 *мл* лед. воды и через 10—15 мин. отфильтровывают осадок, промывают его водн. спиртом (1 : 1), смесью спирт-гексан (1 : 3) и гексаном. Сушат осадок при ~20°, затем 16 час. в вакууме при 70°. Выход I из II составляет 75%. Г. Молдованская

**6Н413. О применении животных жиров.** Uzzan A. Les problèmes de l'utilisation des suifs. «Rev. franç. corps gras», 1960, 7, № 6, 329—335 (франц.).—Перечислены виды пром-сти во Франции, применяющие животные жиры с указанием потребляемых кол-в. Отмечается, что потребление жиров в пищевой пром-сти уменьшается, но увеличивается расход жиров, вводимых в кормовые рационы животных. Больше всего увеличивается расход жиров для мыловарения, в том числе и для произ-ва мыл щелочных металлов (с 21% в 1949 г. до 62,7% в 1959 г.). Мыла (Zn, Pb, Ca, Mg и др.) применяются в различных отраслях пром-сти (косметич. текстильной, нефтяной, резиновой и др.). Жиры идут также для произ-ва детергентов, поверхностноактивных в-в, стеарина и производных жирных к-т, выделенных из жиров (спиртов, амидов, нитрилов, дикарбоновых к-т, различных сложных эфиров и др.), находящих применение в различных отраслях пром-сти. Е. Смольянинова

**6Н414. О происхождении кислорода, участвующего в процессе автоокисления жиров.** Naudet M., Perrot M. J., Desnuelle P. Sur l'origine de l'oxygène responsable de l'autoxydation des corps gras. «Rev. franç. corps gras», 1960, 7, № 6, 336—338 (франц.).—Опыты проводились: в открытых пробирках, в запаянных заполненных на 9/10 объема, в полностью заполненных, в полностью заполненных и плотно закрытых корковыми пробками и в заполненных менее чем на половину, тоже закрытых корковыми пробками. Автоокисление проводили как при 35° и небольшом облучении УФ-светом, так и при ~20° на рассеянном дневном свете. В качестве исходных в-в применяли метиловые эфиры жирных к-т арахисового масла, освобожденные от естественных антиокислителей и от окисленных продуктов вакуум-перегонкой или же нейтрализованное и очищ. адсорбцией на глиноземе арахисовое масло. Развитие автоокисления характеризовали перекисными числами. В результате опытов с метиловыми эфирами жирных к-т арахисового масла найдено, что в открытой пробирке автоокисление проходит очень быстро, в образцах, находившихся в запаянной пробирке и в закрытой пробкой полностью заполненной пробирке проходит только незначительное автоокисление за счет растворенного в эфирах воздуха и находящегося в незаполненной части запаянной пробирки. Предварительное пропускание воздуха через образцы перед их закрытием на полученных результатах не отразилось. В неполностью заполненной пробирке автоокисление проходило медленно, не останавливаясь на каком-либо пределе, последнее можно приписать диффузии воздуха через корковую пробку. Опыты, проведенные с глицеридами, подтвердили полученные результаты. Автоокисление глицеридов в открытых пробирках, за счет неполностью удаленных антиокислителей, проходит несколько медленней. Сделан вывод, что для уменьшения порчи жиров за счет автоокисления следует их хранить в целиком заполненной, герметически закрытой таре. Е. Смольянинова

**6Н415. Окисление эфиров насыщенных жирных кислот.** Kameoka Hiromu. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 5, 744—747, A39 (японск.; рез. англ.).—Изучено окисление метиловых эфиров пальмитиновой, лауриновой, каприновой, каприловой, капроновой, валериановой и масляной к-т 30%-ного р-ра $H_2O_2$ (I). Окисление проводят в стальном автоклаве с электромагнитной мешалкой и при повышенной т-ре. Метиловый эфир каприновой к-ты (или других высших к-т) и I берут в молярном соотношении 1 : 9, т-ра р-ции 130—170°, давл. 100—145 *кг/см²*, р-ция заканчивается через 6 час. Метиловый эфир каприловой к-ты (и других низших к-т) и I берут в соотношении 1 : 5, т-ра р-ции 130—160°, давл. 75—115 *кг/см²*, р-ция заканчивается через 4 часа. Эфиры низших к-т окисляются скорее, чем высшие их гомологи. В качестве продуктов окисления выделяют моно- и дикарбоновые к-ты, напр. янтарная и адипиновая к-ты получаются с хорошими выходами из эфиров низших к-т. При более высоких молярных соотношениях (20 : 1) I к эфирам высших жирных к-т последние окисляются до низших жирных к-т. Резюме авторов

**6Н416. Окисление метилолеата.** Kameoka Hiromu, «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi,

J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 5, 741—744, A39 (японск.; рез. англ.).—Окисление метилолеата 30%-ным водн. р-ром $H_2O_2$ в стальном автоклаве с электромагнитной мешалкой при т-ре 110—170°, давл. 65—165 *кг/см²* и молярном соотношении эфира и $H_2O_2$ 1 : 10 заканчивается через 30—60 мин. При этом получают: пеларгоновый альдегид, полуальдегид азелаиновой к-ты, $C_2$-, $C_3$-, $C_4$-, $C_6$-, $C_8$-, $C_{10}$-, $C_{11}$-, $C_{12}$-моноосновные жирные к-ты и $C_3$-, $C_4$-, $C_5$-, $C_8$-, $C_9$-, $C_{10}$-двухосновные жирные к-ты; эпоксисоединения и 9,10-диоксистеариновая к-та обнаружены не были. При молярных соотношениях эфира и $H_2O_2$ 1:20, т-ре р-ции 140—150, давл. 105—120 *кг/см²* и 30 мин. с хорошим выходом получают $C_9$-альдегид и двухосновные жирные к-ты. Резюме авторов

**6Н417. Новые антиокислители и эмульгаторы для пищевых жиров.** Аснина Ф. И. «Тр. Укр. н.-и. ин-т пищ. пром-сти», 1959, вып. 2, 113—119.—Исследовалось действие различных антиокислителей (малоновой к-ты и ее метиловых и этиловых эфиров; антиокислителей биологич. происхождения и др.) и синергистов, в качестве которых были взяты кислые эфиры (КЭ), полученные путем переэтерификации говяжьего жира и пищевого саломаса с последующей дополнительной этерификацией полученных моно- и диглицеридов лимонной и яблочной к-тами. КЭ добавлялись к подсолнечному маслу, говяжьему и свиному жирам. В процессе наблюдений выяснилось, что добавление КЭ в кол-ве 0,2—0,6% от веса жиров повышало стойкость подсолнечного масла почти в 3 раза, недезодорированного саломаса в 10—13 раз, говяжьего жира — на 30%. В свином жире, лишенном естественных антиокислителей, действие КЭ было неэффективным. Т. Волкова

**6Н418. Метод определения пропилгаллатов с помощью комплексона.** Malkus Zdeněk, Horáček Josef. Komplexometrické slanovení propylgalátu. «Průmysl potravin», 1960, 11, № 1, 43—45 (чешск.; рез. русск., англ., нем.).—Метод основан на осаждении галлатов р-ром нитрата висмута с последующим определением избытка ионов висмута (после фильтрации) комплексоном III. В качестве индикаторов применяют пирокатехиновый фиолетовый или ксиленольный оранжевый. Описанный метод достаточно точен и требует меньше времени, чем применяемые до сих пор весовые методы. А. Зеленецкая

**6Н419. Мало изученные масла в гидрогенизационной промышленности. Применение табачного масла.** Chakrabarty M. K., Chakrabarty M. M. Investigation of less-known oils in hydrogenation industries: use of tobacco seed oil. «J. Scient. and Industr. Res.», 1959, A18, № 11, 530—533 (англ.).—Результаты изучения гидрогенизации рафинированного табачного масла (условия рафинации и гидрогенизации описаны). Приведены графики, показывающие зависимость йодного числа от продолжительности гидрогенизации и зависимости кислотного состава гидрогенизируемого масла от его йодного числа. Дана характеристика селективности процесса посредством треугольной диаграммы, в вершинах которой олеиновая, линолевая и насыщ. к-ты. Дана также диаграмма, показывающая зависимость т-ры начала подвижности жира от содержания насыщ. к-т (один график) и от содержания в жире изоолеиновых к-т (другой график). При $<50°$ оба графика идут близко, а при $>50°$ график изокислот идет резко вниз, пересекая ось абсцисс $\sim 67°$, а график насыщ. к-т уходит резко вверх. Поскольку наличие насыщ. к-т обеспечивает лучшие пластич. свойства жиров, а содержание изокислот при данной т-ре плавления находится в обратной зависимости от содержания насыщ. к-т; сделан вывод, что изокислоты следует рассматривать в качестве нежелательной составной части пищевых саломасов. К. Беляева

**6Н420. О влиянии некоторых факторов на селективность при гидрировании жиров.** Тютюнников Б. Н., Высоцкий С., «Маслоб.-жир. пром-сть», 1960, № 5, 12—14.—Исследованиями гидрогенизации подсолнечного масла в циркуляционной установке установлено, что суммарная радикальная селективность (С) выше при проведении гидрирования при 220°, чем при 185 и 120°. С уменьшается в течение проведения процесса. Предложено фиксировать зависимость С : йодное число. К. Склобовский

**6Н421. О роли и значении никелевых мыл при гидрогенизации жиров.** Голендеев В. П., «Тр. Горьковск. политехн. ин-та», 1959, 15, № 5, 15—20.—Изучались свойства никелевых мыл (НМ), образующихся при гидрогенизации жиров с медно-никелевым карбонатным катализатором. НМ являются нежелательными побочными продуктами, так как адсорбируясь на поверхности катализатора, они понижают его активность и затрудняют повторное его использование. Проходя через фильтры, НМ попадают в готовый продукт (содержание Ni в фильтрованном саломасе 60—120 *мг/кг*, что превышает норму стандарта в 3—5 раз). Установлено, что образование НМ ускоряется присутствием Ca-, Mg- и Na-мыл за счет обменной р-ции $(RCOO)_2Ca + NiCO_3 \rightarrow (RCOO)_2Ni + CaCO_3$. При прибавлении 1% Na-мыла к гидрируемому жиру содержание Ni в фильтрованном саломасе возрастает с 102 до 342 *мг/кг*. Н. Близняк

**6Н422. Изучение механизма образования никелевых мыл при термическом разложении карбонатов никеля и меди в хлопковом масле.** Голендеев В. П., Сорокин А. М. «Тр. Горьковск. политехн. ин-та», 1959, 15, № 5, 21—27.—Результаты изучения механизма образования Ni-мыл (НМ) и влияния т-ры процесса, кислотности жира, присутствия карбоната Cu и Ca-солей на образование НМ при гидрогенизации жиров с медно-никелевым катализатором. Показано, что образование НМ происходит только за счет р-ции $NiCO_3 + 2RCOOH \rightarrow Ni(RCOO)_2 + CO_2 + H_2O$. Кол-во НМ резко возрастает с повышением т-ры от 250—280° и кислотности, которая при этой т-ре повышается. Разложение карбонатов Ni, Cu и смеси этих карбонатов происходит соответственно при 210, 270, 230°. $Cu(CO_3)_2$ увеличивает скорость разложения $NiCO_3$ и сдвигает в область низких т-р. Описана методика термич. разложения карбонатов Ni и Cu. Н. Близняк

**6Н423. Хроматографический метод количественного определения никелевых мыл в отработанном катализаторе при гидрогенизации жиров.** Голендеев В. П., Фролова Т. М. «Тр. Горьковск. политехн. ин-та», 1959, 15, № 5, 28—30.—Описана видоизмененная методика (см. РЖХим, 1959, № 2, 6161) хроматографич. метода определения никелевых мыл (НМ) в отработанном катализаторе. Из 2 *г* отработанного катализатора извлекают НМ просасыванием 8 *г* нагретого до 165—170° саломаса через фильтр № 4, два бумажных и слой силикагеля (0,5 *г*). К полученному фильтрату прибавляют 6 капель пергидроля, размешивают до образования пены и ставят на 30 мин. в сушильный шкаф при 80—85°. Далее добавляют еще 4 капли пергидроля и сушат еще 2—3 часа. Обесцвеченный указанным образом фильтрат помещают в вакуум-эксикатор и определяют НМ, как ранее описано. Приведена схема прибора. Н. Близняк

**6Н424. Переэтерификация жиров. IV. Изменение точки каплепадения в результате переэтерификации жиров.** Kaufmann H. P., Grothues B. Unesterungen auf dem Fettgebiet. IV. Tropfpunktsänderungen bei der Ein- und Mehrfett-Umesterung. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1960, 62, № 6, 489—495 (нем.; рез. франц., англ., русск.).—Исследовалось изменение точки каплепадения (ТК) при однофазной (1ФП) и направленной (НП) переэтерификации одного или смеси жиров.

1ФП производилась нагреванием при 100—150° в течение 1,5 часа высушенного под вакуумом жира с катализатором (метилат натрия или сплав Na-K), вводимых в один прием. НП производилась при более низкой т-ре с теми же катализаторами, добавляемыми каждый раз после возникновения зародышевых кристаллов твердых глицеридов. Приведены соотношения между содержанием в жирах высших насыщ. к-т и ТК при 1ФП, а также изменения ТК при 1ФП и НП для одного и смеси жиров (даны таблицы). Жиры, полученные после НП, имели более высокую ТК и пастообразную, но не текучую консистенцию. Твердые глицериды имели форму мелких кристаллов. 1ФП смеси жиров рогатого скота с растительными маслами показала возможность применения переэтерифицированных жиров для произ-ва маргарина. Кол-во животного жира в масле может достигать при этом 40—58 вес.% в зависимости от рода масла. Опыты показали, что Ni-катализаторы переэтерификации не форсируют. Библ. 10 названий. Часть III см. РЖХим, 1960, № 11, 44425. Г. Шураев

6Н425. **Фракционирование жирных кислот масла семян индийского кенафа с помощью мочевины.** Mehta T. N., Lokras S. S. Fractionation of fatty acids of Indian Kenaf seed oil with urea. «Indian J. Appl. Chem.», 1960, 23, № 1, 28—22 (англ.).—Экстракцией гексаном семян кенафа выделено 18,5% масла (М) ($n^{40}D$ 1,4679, $d_{30}^{30}$ 0,9210, йодное число 99,5, число омыления 198, содержание неомыляемых 0,77%). Противоточным распределением жирных к-т с мочевиной установлен состав к-т М. Состав насыщ. к-т подтвержден фракционированием с мочевиной твердых к-т, выделенных по Твитчелю. Найдено (в %): стеариновой 8,22, пальмитиновой 15,38, олеиновой 32,5, линолевой 38,3, 12,13-эпоксиолеиновой 5,6. Указано, что М сходно с М хлопковых семян. Г. Молдованская

6Н426. **Различные применения ионитов в технологии жиров и их производных.** Ollero A., Soto A. Diversas aplicaciones de las resinas cambiadoras de iones en la química de las grasas y derivados. «Grasas y aceites», 1960, 11, № 2, 91—96 (исп.; рез. нем., франц., англ.).—Обзор применения: при разделении или рекуперации жирных к-т из р-ров, отделении глицерина и др. Библ. 16 назв. Л. Песин

6Н427. **Окси- и аминопроизводные жирных кислот.** Naudet M. Dérivés hydroxylés ou aminés des acides gras. «Rev. ferment. et inds aliment.», 1960, 15, № 1, 7—14 (франц.).—Приведен обзор существующих методов получения оксистеариновой и $\alpha,\alpha'$-диоксистеариновой к-ты из олеиновой к-ты, ненасыщ. оксикислот из линолевой к-ты и аминокислот из стеариновой и олеиновой к-т. Приведены схемы получения перечисленных производных жирных к-т. Библ. 14 назв. Е. С.

6Н428. **О точности методов анализа в различных лабораториях.** Rohloff A. C., Houle R. J. An interlaboratory study of test methods. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, 37, № 5, 219—222 (англ.).—Проведено сравнительное исследование точности результатов 14 различных лабораторий по анализу содержания чистого глицерина (I) в сыром I из подмыльного щелока, сапонификате, дистил. и синтетич. I периодатным методом. Показаны приемы использования статистич. методов для обработки указанных результатов. Описана разработанная система балльной оценки для отбора лучших (по точности) лабораторий, по которой каждому из анализируемых показателей I отводится максим. кол-во баллов, в пределах которого он оценивается в соответствии с особой таблицей (в % от указанного максимума) в зависимости от величины отклонения среднего значения данного показателя (по анализам данной лаборатории) от среднего значения этого же показателя по всем лабораториям. Г. Фрид

6Н429. **К вопросу об анализе моноглицеридов и свободного глицерина.** Hartman L. Beitrag zur Analyse von Monoglyceriden und freiem Glycerin. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1960, 62, № 4, 271—274 (нем.; рез. франц., англ., русск.).—Навеску, содержащую ~0,6 *г* $\alpha$-моноглицеридов, растворяют в 100 *мл* $CHCl_3$ и затем встряхивают 1—2 мин. со 100 *мл* воды или 5%-ного водн. р-ра $CH_3COOH$. К 25 *мл* отделенного хлороформного р-ра добавляют 25 *мл* уксуснокислого р-ра йодной к-ты (5,5 *г* йодной к-ты, растворенной в 50 *мл* воды и разбавленной до 1 *л* посредством $CH_3COOH$). После 30 мин. выстаивания в темноте в реакционную смесь добавляют 100 *мл* буферного р-ра (150 *г* NaOH и 100 *г* Na-бората разбавляют до 1 *л* дистил. воды) и после охлаждения 20 *мл* 15%-ного KJ. Спустя 3—4 мин. выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Параллельно ставят глухой опыт так, чтобы на титрование в нем пошло 10—12 *мл* р-ра $Na_2S_2O_3$, а в рабочем 2—5 *мл*. Аналогично определяют свободный глицерин из 25 *мл* водн. слоя. Установлено, что торговые моноглицериды содержат 5—9% $\beta$-моноглицерида. Библ. 17 назв. А. Зеленецкая

6Н430. **Труды Германского общества по исследованию жиров. Сообщение 40. Новые разработки «Единые методы исследования жиров и восков. XXIX. Анализ технических жирных кислот.** Seher A. Gemeinschaftsarbeiten der DGF, 40. Mitt. Neubearbeitung der «Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie». XXIX. Analyse technischer Fettsäuren. II. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1959, 61, № 12, 1211—1216 (нем.).—Обзор методов анализа жирных к-т и восков, и приборов для проведения анализов. Обсуждены определение цветности, склонности к саморазогреванию, кислотного и гидроксильного чисел, числа омыления и хроматографич. метод. Сообщение XXVIII см. РЖХим, 1960, № 23, 94139. А. Зеленецкая

6Н431. **Спектрофотометрическое определение линолевой и линоленовой кислот в кукурузном и сорговом маслах.** Денисенко Я. И., Волкова И. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол.», 1960, № 3, 28—30.—В статье приведены результаты колич. определения линолевой и линоленовой к-т в 3 образцах кукурузного и 2 образцах соргового масла методом УФ-спектроскопии. Описана методика работ, приведены кривые пропускания масел в области 225—300 *mμ*. Проведено сравнение полученных результатов с результатами роданометрического анализа. А. Кохманский

6Н432. **Йодное число коньюгированной ненасыщенной жирной кислоты, определенное измененным пиридинсульфатдибромидным методом.** Tsuchiya Tomotaro, Tanaka Akio. «Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo», 1959, 54, № 10, 329—331, XXXV (японск.; рез. англ.).—Определяли йодное число к-ты $C_{18}H_{30}O_2$, изомера элеостеариновой к-ты, измененным пиридинсульфатдибромидным методом (модификация метода Розенмунда — Кунгенна, предложенная Клием и Бенханом). Определение вели при 20°, варьируя время р-ции и кол-во избытка реагента от 94—321%. Найдено: 1) йодное число повышается с увеличением времени р-ции конц-ии и избытка реагента. 2) Полученное йодное число больше найденного по Розенмунду — Кунгенну и равно теоретич., если р-цию проводить при 30° в 100%-ном избытке реагента. Э. Симановская

6Н433. **Классификация восков.** Finck E. Zur Klassifikation der Wachse. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1960, 62, № 6, 502—506 (нем.; рез. франц., англ., русск.).—Приведены основные требования, которым должна удовлетворять классификация восков (КВ). Дана КВ, предложенная автором, а также обзор КВ, ранее предложенных другими авторами. Г. Шураев

6Н434. **δ-Оксикислоты шерстяного жира.** Barnes C. S. The δ-hydroxyacids of wool greasse. «Austral. J. Chem.», 1960, 13, № 1, 184—186 (англ.).—В согласии с ранее полученными данными (см. **РЖХим**, 1955,

№ 18, 40288) показано, что к-ты шерстяного жира не содержат δ-оксикислот. Установлено отсутствие также и δ-лактонов. Г. Молдованская

6Н435. **Исследование восточного парафина как сырья для производства жирных кислот.** Завидов В. И., Игонин П. Г. «Маслоб.-жир. пром-сть», 1960, № 8, 16—18.—Изучено влияние сернокислотной очистки парафина (П) из восточных сернистых нефтей и отделения от него углеводородов, выкипающих при т-ре > 450°, на скорость образования и качество жирных к-т (ЖК), получаемых при окислении П. Условия окисления в лабор. установке: загрузка П 50 *г*, расход воздуха на загрузку 0,2 *л/мин*, т-ра р-ции 116—117°, катализатор 10%-ный водн. р-р $KMnO_4$ (0,2% от веса сырья); конец индукционного периода (ИП) считали при кислотном числе (КЧ) оксидата 0,5—1,5 *мг* КОН. Р-цию вели до КЧ П 60 *мг* КОН, в качестве эталонного образца служил грозненский П, используемый для произ-ва ЖК для мыловаренной пром-сти. Показано, что при окислении неочищ. П (т. пл. 54°) наблюдается трудная диспергируемость в нем $KMnO_4$; продолжительность ИП > 20 час., но она сокращается до 1 часа при предварительном вводе стеариновой к-ты в таком же кол-ве, как и катализатор. КЧ окисляемого П медленно возрастает после ИП до 15 *мг* КОН и далее с постоянной, но незначительной скоростью; продолжительность р-ции 10 час., кол-во образуемых при этом ЖК 29,5%, скорость их образования на 30% меньше, чем при использовании грозненского П в тех же условиях. Полученные ЖК имеют более низкие КЧ и число омыления (ЧО), чем ЖК из грозненского П и отличаются высоким содержанием (до 6,1%) оксикислот. При окислении белого очищ. П (очистка с 4% олеума, последующей нейтр-цией щелочью и промывкой водой) с добавлением стеариновой к-ты ИП (0,2 часа) короче, чем при использовании неочищ. П (1,0 час), продолжительность р-ции 8 час., КЧ выделенных ЖК (175) мало отличаются от КЧ неочищ. П (170), но ЧО (217) выше, а содержание оксикислот меньше в 4 раза (1,5 вес.%). При окислении фракции углеводородов, выкипающей до 450° и составляющей 84% от исходного П, продолжительность ИП 0,67 часа и продолжительность р-ции короче, чем в обоих предыдущих случаях — 6,2 часа. КЧ оксидата до 15 *мг* КОН возрастает медленно, а затем скорость его возрастания увеличивается, причем интенсивнее, чем у очищ. П; скорость накопления ЖК равна 4,3% в час, т. е. больше, чем при использовании неочищ. П (2,95%) или очищ. П (3,4%). Выделенные ЖК имеют более высокое КЧ (198) и более высокое ЧО (244), чем ЖК, полученные при окислении очищ. П, но содержание в них оксикислот (1,2%) примерно такое же. Г. Фрид

6Н436. **Окисление сланцевого мягкого парафина с целью получения жирных кислот.** Гу Бо-э, У Чжен-сяо. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 8, 21—24.—Сланцевый мягкий парафин после очистки и потения окисляют до жирных к-т с постепенной добавкой катализатора (2% окисленного парафина) при 130° и подаче воздуха 2 *л*/300 *г мин*, затем производят термич. толчок при 150° и окисляют при 110 ± 2° и подаче воздуха 1 *л*/300 *г мин*. За 20 час. достигают кислотного числа 70, выход жирных к-т по оксидату 30%. Оксидат промывают водой и разгоняют в вакууме, используя продукт для флотации или произ-ва мыла. Приведен материальный баланс работы полупромышленной установки для окисления сланцевого мягкого парафина. В. Шнер

6Н437. **Подготовка жидких парафинов к окислению с одновременным получением алкиларилсульфонатов.** Веселов В. В., Оречкин Д. Б., Попова Н. В., Шепотько О. Ф. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 8, 11—15.—Получены алкиларилсульфонаты из жидких парафинов (П), выделенных при карбамидной очистке дизельного топлива. П подвергают гидроочистке над катализатором $WS_2$-NiS-$Al_2O_3$ при 340°, объемной скорости 0,5—1,5 $час^{-1}$ и давлении водорода 35 *ати*, удаляя серу и смолистые примеси, а затем сульфируют 8%-ным олеумом (10-кратный избыток) при 27—30°, при этом содержание ароматики падает с ~8 до 1%. Нейтр. парафиновый слой окисляют с выходом 89% за 10 час. до кислотного числа 81. Кислый слой нейтрализуют NaOH, вводят активные добавки моющей композиции и высушивают распылением. Предложенная схема может быть применена к фракциям деструктивного гидрирования нефтяного сырья. В. Шнер

6Н438. **Убатол U-3101 и U-4001. Два новых убатола со специальными свойствами.** Kselik Georg. Ubatole U-3101 und U-4001. Erweiterung der Ubatol-Serien um zwei Neuentwicklungen mit Sondereigenschaften. «Seifen-Öle-Fette-Wachse», 1960, 86, № 8, 245—249 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Описаны свойства двух новых убатолов — U-3101 (полиакрилат) и U-4001 (сополимер типа полистиролполиакрилат). См. также РЖХим, 1960, № 13, 54539. Н. Л.

6Н439. **Налеты на концентрированных прозрачных мылах, изучение этого явления газовой хроматографией.** Prevot A., Cabeza F., Mlle. Efflorescences des savons concentres translucides. Etude du phénomène par chromatographie en phase gazeuse. «Rev, franc. corps gras», 1960, 7, № 5, 262—266 (франц.).—Даны результаты изучения налетов, образующихся на штампованных кусках 80%-ного прозрачного мыла в виде белоснежного пуха в углублениях поверхности мыла. Это явление не наблюдается для нештампованных кусков мыла или у менее конц. мыла. Выделенные из налета жирные к-ты имели более низкую т. пл., чем к-ты, выделенные из основной массы мыла. Состав этих жирных к-т был определен газовой хроматографией, проведенной в аппарате типа «Бретания» при следующих условиях: объем образца 1 *μл*; колонка высотой 4 *м* наполнена силикагелем $C_{22}$ (сито 246/290 μ меш), пропитанным диэтиленгликолевым эфиром янтарной к-ты; (25% к силикагелю) т-ра 225°; кол-во пропускаемого гелия 2,8 *л* в 1 час, давление газа при входе 1,2 *ати*, при выходе O; чувствительность детектора 2; напряжение на мостике 150 *μа*; скорость развертывания бумаги 7,5 × 40 *мм/час*. Площади под пиками измерялись планиметром OTT типа Papor. Исследовались образцы метиловых эфиров, полученных из жирных к-т, выделенных из налетов мыла, из к-т поверхностного слоя, и к-т слоя, отстоящего на 2 *мм* от поверхности мыла и к-т сердцевины мыла. Газовая хроматография показала, что жирные к-ты, выделенные из налетов мыла, содержат повышенное кол-во непредельных и низкомолекулярных жирных к-т. Разницы в составе к-т сердцевины мыла, среднего слоя и поверхностного слоя почти не обнаружено, за исключением немного более высокого содержания непредельных жирных к-т в последнем. Отмечается, что образование налетов ускоряется при содержании мыла под вакуумом и введением в мыло отдушек, что особенно относится к терпенам и другим ненасыщ. душистым в-вам. Отмечается, что при правильном проведении процесса образование налетов на мыле не наблюдается. Е. Смольянинова

6Н440. **Обертка для туалетного мыла.** Rainier Hans. Wrappings for toilet soap. «Chem. Prod.», 1960, 23, № 8, 364—366 (англ.).—Указано, что обертка для туалетного мыла (М) должна выполнять следующие функции: 1) защищать от механич. воздействий; 2) предохранять М от увлажнения, поэтому обертка должна быть водонепроницаемой, так как проникновение влаги приводит к набуханию М. Это способствует прогорканию М, что отрицательно сказывается на отдушке. 3) сохранять отдушку в М, поэтому обертка не должна быть пористой; 4) защищать от действия УФ-лучей; 5) текст на оберточной бумаге

соприкасающийся с М должен быть напечатан щелочноустойчивыми красками. В качестве оберточных материалов наиболее часто применяется целлофан, он непроницаем для пыли, жиров, алифатич. нефтяных продуктов, бензола, спирта и ароматич. в-в. Однако, через него проходят водяные пары, но влагопроницаемость может быть понижена покрытием лака. На целлофановую пленку легко наносится печать. Толщина целлофановой пленки ~0,02 *мм*. Применяются также пленки из ацетатцеллюлозы, полиэтилена, целлофана с полиэтиленом. Ф. Неволин

6Н441. **Некоторые задачи расширения производства синтетических моющих средств (дискуссионная статья).** Hopfinger Alfred. Niektóre zagadnienia rozbudowy przemysłu syntetycznych środków piorących. (Artykuł dyskusyjny). «Przem. chem.», 1960, **39**, № 8, 475—478 (польск.)

6Н442. **Ионные поверхностноактивные вещества.** Meguro Kenjiro, Kondo Tamotsu. «Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, **9**, № 7, 346—350 (японск.)

6Н443. **Ламепоны. Получение, свойства и применение.** Sabetay Sébastien. Les lamépons (téphals). Leurs préparations, leurs propriétés et leurs utilisations. «Oléagineux», 1959, **14**, № 3, 179—181 (франц.); «Parfüm. und Kosmetik», 1959, **40**, № 2, 80—82 (нем.; рез. англ., франц.).—Обзор смачивающих в-в, получаемых конденсацией хлорангидридов алифатич. к-т с аминокислотами. К. Т.

6Н444. **О производстве сульфатированных таллового и других масел.** Frederick Walter. How to make sulfated oils and tallow. «Text. World», 1959, **109**, № 7М, 117—118 (англ.).—Приведена схема сравнительно простой установки для сульфатирования таллового и др. масел. Описаны процессы и аппаратура сульфатирования таллового масла и получения готового продукта, сульфатирования касторового, оливкового масел или смесей последнего с соевым или арахисовым маслами. Процесс может быть применен для смесей растительных масел с минер. маслом; в этом случае необходимое кол-во $H_2SO_4$ должно быть рассчитано только от веса первых. Б. Шемякин

6Н445. **Сульфирование серным ангидридом этеноксилированных высших алкилфенолов.** Gilbert Everett E., Veldhuis Benjamin. Sulfation with sulfur trioxide: ethenoxylated long-chain alkylphenols. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, **37**, № 6, 298—300 (англ.).—Сравнение сульфирующих агентов сульфаминовой к-ты (I) и парообразного $SO_3$ на примере сульфирования нонилфенол-4-этиленоксида (II) показало, что $SO_3$ в 7 раз дешевле дает менее окрашенные продукты, в 6 раз быстрее сульфирует II, в отличие от I не образует солей $NH_4$, которые с трудом превращаются в другие соли (напр., Na). Однако при сульфировании с помощью $SO_3$ наблюдается вспенивание и происходит частичное сульфирование ядра II, для введения в р-цию $SO_3$ должен быть переведен в парообразное состояние. Моющие и пенящие свойства продукта сульфирования с помощью I или $SO_3$ равноценны. Г. Молдованская

6Н446. **Получение поверхностно-активных веществ из конденсата шебелинского газа.** Белов К. А., Волкова О. Б., Максимова М. И. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 8, 34—37.—Получены алкилсульфонатные поверхностно-активные в-ва (АС) из газоконденсата Шебелинского месторождения [т. кип. 200—300°, мол. в. 182; йодное число по Кауфману 4,1 (% йода)]. Конденсат промывают олеумом, сульфохлорируют ($Cl_2 : SO_2$, 1 : 1,1) при 25—30° с УФ-облучением до 30 или 80% превращения, обрабатывают 10%-ным р-ром NaOH при 90°, удаляют углеводороды экстракцией петр. эфиром, а водн. р-р АС упаривают досуха. Определены поверхностное натяжение и пенообразующая способность р-ров АС. В. Шнер

6Н447. **Эмульсии. Теория, техника, применение, методы анализа и исследования, изучение сбыта.** Maggesi Luigi. Emulsioni: teoria, tecnica, applicazioni, metodi di analisi e ricerche. Studi di mercato. «Riv. ital. essenze, profumi, piante offic., olii veget., saponi», 1960, **42**, № 7, 346—357 (итал.).—Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 10, 40455. А. В.

6Н448. **О процессе химической чистки. II. Моющее действие в присутствии усилителей чистки.** Mönch Rudolf. Zur Kenntnis der Chemischreinigung. II. Waschkraft und Schmutztragevermögen der Reinigungsverstärker. «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, **11**, № 5, 228—233 (нем.; рез. русск., англ.).—Обоснована и расширена теория хим. чистки (ХЧ) Швердтнера, согласно которой повышение гидрофильности усилителей ХЧ создает условия, аналогичные процессу стирки в водн. среде. Эта теория легко объясняет как описанные в литературе, так и собственные наблюдения автора. Значение этой теории заключается в выяснении влияния воды в волокнах ткани и в усилителях на эффект ХЧ. Библ. 25 назв. Часть I см. РЖХим, 1959, № 23, 83731. Г. Шураев

6Н449. **Ускоренное определение содержания сульфанола в растворах.** Парамонов Н. П. «Текстильн. пром-сть», 1960, № 8, 41—43.—Предложен улучшенный метод определения сульфанола в р-рах. От партии технич. сульфанола берут пробу ~1000 *г*. Из нее отбирают навеску ~10 *г* с точностью до 10 *мг*, растворяют ее в небольшом объеме воды при нагревании, после чего объем доводят водой точно до 1 *л*. 25 *мл* р-ра переносят в делительную воронку объемом 150—200 *мл*, туда же добавляют 5 *мл* р-ра солянокислой соли *п*-толуидина (53 *г* кристаллич. *п*-толуидина растворяют в 250 *мл* дистил. воды при нагревании, охлаждают и добавляют небольшими порциями 47 *мл* HCl с уд. в. 1,19, перемешивают, охлаждая водопроводной водой, добавляют еще 250 *мл* дистил. воды и снова перемешивают), кристаллич. поваренную соль до полного насыщения р-ра и 50 *мл* спирто-эфирной смеси (1 : 3). Содержимое воронки интенсивно встряхивают в течение полминуты, дают р-ру отстояться в течение 1 мин., нижний водн. слой спускают, а верхний помещают в конич. колбу и титруют 0,1 н. едкой щелочью из микробюретки в присутствии 1%-ного спирт. р-ра крезола красного или лакмоида. Содержание (в %) сульфанола рассчитывают по ф-ле $A = 14{,}24\,(a - б)$, где $a$ — кол-во 0,1 н. NaOH, израсходованного на титрование, в *мл*; $б$ — кол-во 0,1 н. NaOH, израсходованного на титрование в глухом опыте, где вместо р-ра сульфанола применяют такое же кол-во воды. При определении конц-ии сульфанола в рабочих р-рах в моечных барках расчет производят в *г/л* и ф-ла приобретает следующий вид: $A = 1{,}424\,(a - б)$. Грязные рабочие р-ры и более крепкие р-ры сульфанола предварительно разбавляют водой, учитывая в расчетах коэф. разбавления. Н. Любошиц

6Н450. **Колориметрическое определение анионактивных моющих средств.** Beníšek Ladislav, Galle Arnošt. Kolorimetrické stanovení anionaktivních saponátů. «Chem. průmysl», 1960, **10**, № 3, 139—141 (чешск.; рез. русск., англ.).—Предложен простой колориметрич. метод быстрого определения небольших кол-в анионактивных моющих средств в торговых препаратах. Метод основан на образовании окрашенного комплекса анионактивных моющих средств с метиленовым синим. Указано, что метод пригоден, для определения различных анионактивных моющих средств в сточных водах. Определение длится 20—30 мин. При применении метода непосредственно в произ-ве фотометр Пульфриха можно заменить предварительно приготовленной цветной шкалой стандартных р-ров. По резюме авторов

6Н451. **Получение вторичных изоспиртов — пенообразователей для флотации руд.** Иванова Л. А.

Кружалов Б. Д. «Хим. пром-сть», 1960, № 2, 95—102.—Разработан метод получения вторичных изоспиртов из олефинов с 6—7 атомами С — низших полимеров пропилена. Олефины окисляют при 20 *атм* и 75—80° в присутствии гидроперекисных инициаторов: за 14 час. при подаче воздуха 100 *л/час* на 1 *кг* исходного получают 80% непредельных гидроперекисей и окисей при конверсии 30%. Оксидат разлагают 30%-ным NaOH при 45°, удаляют олефины ректификацией, разбавляют продуктом гидрирования (1 : 1) и гидрируют на хромоникелевом катализаторе при 130—140° и 1 *атм*, подавая 8 молей $H_2$ на 1 моль спирто-окисной смеси и 400 *мл/час* негидрированного продукта на 1 *л* катализатора. Отгоняют парафины и непрогидрированные окиси, а спирто-гликолевую смесь (спирты 80%, эфиры 3—5%, карбонильные соединения 3—5%, гликоли 10—12%) используют как пенообразователь. Испытания при флотации свинцово-цинковых и медно-молибденовых руд показали более высокие результаты, чем с крезолами и сосновым маслом. В. Шнер

---

**6Н452.** **Жиры и масла. Общие сведения по химии и технологии.** Изд. 2-е. Kirschenbauer H. G. **Fats and oils: an outline of their chemistry and technology.** 2nd ed. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1960, VI, 240 pp., ill., 56 sh. (англ.)

**6Н453.** **Методы анализа и контроля синтетических детергентов.** Brunello Franco. **Metodi di analisi e di controllo dei detergenti sintetici.** Roma-Biella, E. L. S. A., Vicenza, Tip. G. Consonni, 1959, 194 p., ill., 1200 L. (итал.)

---

**6Н454.** **Применение силиконов.**— Application de silicone ou équivalent pour fractionner sélectivement par détergence différents produits. [Louis Gilles, Recherches Techniques et Applications Industrielles]. Франц. пат. 1181409, 16.06.59.—Водные эмульсии силиконов применяют для разделения смесей благодаря переносу примесей из гидрофобной фазы в водн. эмульсию. Затем эмульсию разделяют действием подходящих реагентов для выделения примесей в виде осадка или водн. дисперсии другой степени дисперсности. К 100 *кг* масла, полученного прессованием оливок и содержащего 10% жирных к-т, прибавляют 3,7 *л* р-ра соды и 30 *г* силикона, затем водн. эмульсию (100 *л*) перемешивают при 80°. Нейтр. масло декантируют, затем отделяют слой, содержащий мыла и пигменты, а потом слой свободный от нейтр. масел. При повышении pH этой дисперсии почти бесцветное мыло всплывает над дисперсией пигментов, содержащей хлорофилл. Метод дает хорошие результаты при нейтр-ции пищевых масел, содержащих слизи, а также при нейтр-ции касторового масла водн. р-рами щелочей. В. Красева

**6Н455.** **Автоматическое устройство для непрерывной очистки бобовых жмыхов.** Бэссё Митио, Масуда Сигэру. [Нода ито кабусики кайся]. Японск. пат. 198, 18.01.57.—Для непрерывной очистки от шелухи бобовых жмыхов, выходящих из-под пресса, предложена машина, состоящая из серии ведущих и ведомых валиков, между которыми натянуты бесконечные канаты. Очистка жмыхов производится спец. роликами и очищенная масса в этой же машине пропускается через фильтры. Ю. Жмакин

**6Н456.** **Котел для вытопки китового жира.** Мураками Торао. [Нихон суйсан кабусики кайся]. Японск. пат. 3120, 27.05.57.—Запатентована конструкция котла для переработки китового жиросырья. Котел отличается вращающимся внутри него сетчатым барабаном, куда через два загрузочных люка в торцах котла вводят сырье. При помощи червячного механизма сырье подается в центральную (осевую) часть барабана, а выделившийся жир вытекает через его сетчатую поверхность. Вытопка производится острым паром заданных параметров. Приведены два чертежа котла. Указано, что вся установка требует значительно меньшей площади по сравнению с существующими установками. Ю. Жмакин

**6Н457.** **Неселективная гидрогенизация жиров и масел.** Merker Dwight R. Non-selective hydrogenation of fats and oils. [Swift & Co.]. Пат. США 2862941, 2.12.58.—Запатентован процесс гидрогенизации, отличающийся предварительным введением минер. к-т (серная, фосфорная) или органич. к-т (лимонная, винная) для обеспечения неселективной гидрогенизации жиров и масел. Указанные к-ты берут в кол-ве ~0,1% от веса исходного жира. Пример. К 3 *кг* смеси соевого (80%) и хлопкового (20%) масел прибавляют 2 *мл* 10%-ного водн. р-ра лимонной к-ты, смесь перемешивают, после чего прибавляют адсорбент и нагревают до 135°. Смесь переносят в автоклав и гидрируют при т-ре 180—200° и дав. 1,4 *атм* в присутствии 0,1% Ni-катализатора. Н. Близняк

**6Н458.** **Способ непрерывной этерификации жиров растительного и животного происхождения.** Такэи Тосиро, Яманэ Ивами, Сэкигути Хадзимэ. Японск. пат. 2270, 15.3.60.—Запатентован процесс получения сложных эфиров жирных к-т и одноатомных спиртов, характеризующийся тем, что указанный процесс осуществляют проводя смесь жира и спирта через колонку с катионообменной смолой, обработанной щелочью. Пример. Катионообменную смолу, изготовленную фирмой Dow Chemical Co. Dowex, обрабатывают р-ром NaOH, промывают метанолом, сушат в вакууме при т-ре 20°, после чего смолу вносят в колонку. Затем через колонку проводят смесь, состоящую из 100 вес. ч. кокосового масла (содержание свободных жирных к-т 0,4%) и 150 вес. ч. метанола. Выходящая из колонки смесь состоит из почти бесцветных метилового эфира жирных к-т и глицерина. Смола может быть регенерирована NaOH и возвращена в процесс для повторного применения. Ю. Жмакин

**6Н459.** **Получение искусственного сливочного масла из арахиса.** Йосимура Эйкити. [Мирукумарин кабусики кайся]. Японск. пат. 8892, 2.10.59.—Запатентован способ получения искусств. сливочного масла с применением арахиса. Берут (в вес. ч.) 27 смеси кокосового и хлопкового масел, расплавляют, добавляют 40 размолотого арахиса и нагревают при 70—100° до превращения смеси в жидкое состояние, удаляют крупные частицы, добавляют 2,0 моноглицерида и дополнительный эмульгатор, состоящий из 0,5 лецитина, 0,5 сорбитанолеата, а также 0,3 карбоксиметилцеллюлозы. Полученную смесь эмульгируют расплавом 13 сахара в 17 воды, после чего охлаждают и получают продукт, в который добавляют соль, витамины, желатин, мед, натриевую соль, глютаминовую к-ту. Ю. Жмакин

**6Н460.** **Пластичные жировые эмульсии, содержащие физиологически необходимые жирные кислоты, и метод их приготовления.** Phillips Robert A. **Emulsified oleaginous spread containing essential fatty acids and process of making same.** [Allied Labs, Inc.]. Пат. США 2890959, 16.06.59.—Запатентован метод получения твердых эмульгированных пищевых жиров типа сливочного масла (М) (маргарина) с содержанием 73—90% жировой основы, которая включает 75—92% растительных М, богатых линолевой и линоленовой к-тами, 8—25% гидрированного растительного М с т. пл. 44—62° и 0,1—2% эмульгатора (моностеарата, лецитина или их смеси). Нежировая фаза состоит из молока или воды, соли, ароматизаторов (диацетила и других кетонов, масляной к-ты и других к-т, этилбутирата и других эфиров) и антиокислителей. Эмульгирование производят выше т-ры плавления жиров с последующим быстрым охлаждением. Указанный продукт в отличие от сливочного М не содержит холестерина. Пример. 20 *г* гидрированного кокосового М с т. пл. 44° расплавляли при добавлении 60 *г* М пшеничных зародышей, 0,5 *г* моностеарата, 0,1 *г*

лецитина и одной капли ароматизатора. При т-ре 57° вводили 16 *г* обезжиренного молока и 3 *г* соли. После эмульгирования производили охлаждение сухим льдом.

В. Мазюкевич

**6Н461. Метод производства шортенингов.** Steffen Albert H. Method of producing shortening. [Swift & Co.]. Пат. США 2855310, 7.10.58.—В котел с мешалкой вводят 2160 *кг* жировой основы, состоящей (в %) из 50 лярда, 34 говяжьего жира и ~16 хлопкового масла. При 70° добавляют 7,5 *кг* алкоголята Na и перемешивают 15 мин. Переводя переэтерифицированный продукт в другую емкость, добавляют 1,5% воды, нагревают, отделяют соапсток центрифугированием и сушат под вакуумом. Кексы на жире, подвергавшемся переэтерификации, были по объему больше на 21%.

В. Мазюкевич

**6Н462. Масла для жарения.** Melnick Daniel, Gooding Chester M. Frying oils. [The Best Foods, Inc.]. Пат. США 2874055, 17.02.59.—Известно, что при длительном жарении в маслах (М), содержащих линолевую и линоленовую к-ты, происходит образование мономерных и димерных циклич. соединений, являющихся до известной степени токсичными. При обжаривании с применением сильно гидрированных М продукция обладает худшим вкусом и при охлаждении покрывается белым налетом жира, который однако является более устойчивым к окислению. Запатентован способ получения М для жарения, обладающих совокупными преимуществами, как жидких М, так и гидрированных М, без свойственных им недостатков. М, содержащие повышенные кол-ва линолевой и линоленовой к-т, подвергают гидрированию при т-рах >126° в условиях, способствующих селективности процесса. Гидрированные М должны иметь йодное число в пределах 75—94, т. пл. 26—35°, т. заст. 12—18°, кол-во полиненасыщ. жирных к-т на 50—90% меньше, чем в исходном М. Пример. 9 *т* растительного М вводили в автоклав, добавляли катализатор, приготовленный по пат. США 2424811, в кол-ве ~0,1% в пересчете на никель. Поддерживали т-ру 130—150°, при введении водорода давление доводили до 1,4 *кГ/см*², и поднимали т-ру до 150—175°. Процесс проводили при перемешивании, пока показатели гидрируемого М по т-рам плавления и застывания и йодному числу не соответствовали требуемым. Установлено, что после 225-часового обжаривания при применении М, подвергнутых селективной гидрогенизации, не произошло образования полимеров.

В. Мазюкевич

**6Н463. Способ получения эфироподобных продуктов, снижающих твердость или точку затвердевания восковых паст и суспензий.** Kaupp Josef, Rosenberg Guido von, Koenig Günther. Verfahren zur Herstellung von die Härte bzw. den Stockpunkt von Wachspasten bzw.— suspensionen erniedrigenden esterartigen Produkten. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1038028, 19.02.59.—Способ получения указанных продуктов отличается тем, что одну или несколько гидроксильных групп трех- или многовалентного спирта этерифицируют спиртами с алкильными остатками, содержащими 12—20 атомов С, и две гидроксильные группы этерифицируют алифатич. или ароматич. поликарбоновыми к-тами, взятыми в избытке. Свободные карбоксильные группы частично или полностью нейтрализуют триэтаноламином, морфолином, этиламином или $Ca(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $NH_4OH$. Примеры: 1) 195 *г* цетилглицеринового эфира (полученного по пат. 1011872) приводят во взаимодействие при 150° в присутствии каталитич. кол-ва $H_2SO_4$ с 96 *г* безводной лимонной к-ты в течение двух часов. Получают желто-коричневый воск со следующими показателями: точка текучести/точка каплепадения = 39,5/42,5°; кислотное число 157, число омыления 340. Смешивая 1 ч. этого воска, 6 ч. облагороженного горного воска и 13 ч. парафина (область плавления 52—54°) и 80 ч. чистого бензина при легком нагревании, получают массу для натирки полов, обладающую точкой затвердевания <0°. 2) 374 г смеси простых эфиров, приготовленных из глицерина и технич. смеси жир-спирт со средней длиной цепи 18 атомов С, полученных по пат. 1011872 (см. РЖХим, 1959, № 16, 59266), нагревают с 141 *г* лимонной к-ты при 150° в течение двух часов. Затем добавляют при сильном перемешивании (1500 об/мин) 18,5 *г* гидроокиси Ca. По истечении часа восковой расплав отделяют от незначительного кол-ва нерастворимых примесей на фильтре под давлением. Получают воск со следующими показателями: точка текучести/точка каплепадения = 47/53°, кислотное число 67,5, число омыления 272. Растворением 1 ч. этого воска, 6 ч. облагороженного горного воска, 12 ч. парафина (область плавления 50—52°) и 1 ч. озокерита в 80 ч. чистого бензина в теплоте, получают восковую суспензию однородной и стабильной структуры с т. затв. 10°.

Н. Фрумкина

**6Н464. Способ получения двухосновных кислот путем окисления парафина.** Patterson John A., Pier Stanley M. Process for producing dibasic acids. [Texaco Inc.]. Пат. США 2918487, 22.12.59.—Для получения двухосновных к-т твердый парафин окисляют в две ступени. В 1-й ступени парафин окисляют воздухом в присутствии металлсодержащего катализатора до получения оксидата с числом омыления >200 (450—600); во 2-й ступени оксидат 1-й ступени, после удаления катализатора, окисляют $HNO_3$ (60—100%-ной) при интенсивном перемешивании, т-ре 95—105° и атмосферном давлении в течение >1 мин.; во 2-й ступени оксидат 1-й ступени можно также окислять 5—40%-ной $HNO_3$ при 120—205° и давл. 14—56 атм; продукт окисления разделяют на водн. и масляный слой, последний возвращают на окисление; из водн. слоя выделяют двухосновные к-ты путем конц-ии и кристаллизации. Пример. К 300 ч. оксидата, полученного окислением парафина с т. пл. 52—53° до кислотного числа 324 и числа омыления 473, добавляют по каплям при 91—97° в течение 4 час. 200 ч. 70%-ной $HNO_3$; продукт р-ции смешивают с 200 ч. метилпентана, отделяют органич. слой и из водн. слоя повторной конц-ией и кристаллизацией выделяют 139 ч. кристаллов, которые по данным хроматографич. анализа содержат (в %) 35,3 янтарной к-ты; 15,7 глутаровой к-ты; 19,1 адипиновой к-ты; 9,3 пимелиновой к-ты и 19,7 более высокомолекулярных двухосновных к-т; из органич. слоя после отгона р-рителя получен 137 ч. парафинистого продукта.

С. Розенфельд

**6Н465. Воски для жидкой обезвоженной мастики для натирки полов.** Kolling Helmut, Rappen Friedrich. Wachse für flüssige, wasserfreie Bohnermassen. [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1052020, 27.08.59.—Воски для жидкой обезвоженной мастики для полов состоят из смеси восковая к-та-парафин, содержащей молекулы с 28—35 атомами С, кислотность которой частично нейтрализуется окисями или гидроокисями щел. или щел.-зем. металлов; к воскам добавляют также твердый парафин с т. пл. > 70° или полиэтилен с мол. в. <10000. Листовой парафин, полученный из нефти с т. затв. 53°, хлорируют при освещении до содержания Cl 6,3%. В хлорированную смесь дают при перемешивании 1% активированного угля, пропускают в течение 6 час. небольшое кол-во $N_2$ и нагревают до 300°; отфильтровывают твердую часть и получают продукт с йодным числом 38 и содержанием Cl 0,2%. Смесь олефиновых углеводородов обрабатывают затем водяным газом в автоклаве с мешалкой в течение 1 часа при т-ре 140—160° и давл. 180—200 *кг/см*², в присутствии катализатора Co. Полученные при этом альдегиды в течение 1 часа гидрируют $H_2$ при т-ре 180—200° и давл. 140—150 *кг/см*² в присутствии того же катализатора. После удаления катализатора полу-

чают светло-желтый продукт, содержащий 50% спирта. Полученную таким путем смесь спирт-парафин перемешивают со 130% (от ее веса) едкой щелочи, а затем выдерживают в течение 6 час. при 350°. Продукт р-ции разлагают разбавл. HCl и кипятят для удаления остатков минер. к-т. После высушивания остается светло-желтая смесь, содержащая 50% восковых к-т, которую затем перемешивают при 100—140° в присутствии небольшого кол-ва воды и $Ca(OH)_2$. Конечный продукт содержит 50% парафина, 25% свободной восковой к-ты и 25% кальциевых мыл. Смешивают равные весовые ч. смеси с полиэтиленом мол. в. 3000; получают воск с т. затв. 92° и числом пенетрации 4,8. Или расплавляют 7,5 вес. ч. конечного продукта и 7,5 вес. ч. листового парафина с т. затв. 53°, смешивают с 85 вес. ч. бензина (т. кип. 130—190°) и охлаждают при перемешивании до ~20°. Получают однородную текучую мастику для натирки полов, не расслаивающуюся после 10-дневного хранения при ~20°, имеющую т. затв. —5° и весьма температуроустойчивую — после 24-часового хранения при 40° мастика сохраняет свою однородность. Н. Фрумкина

**6Н466. Средство ухода за обувью в виде эмульсии.** Sapper Wolfgang, Thaler Erwin, Schulz Maria. Schuhpflegemittel in Emulsionsform. [Nigrin-Werke Carl Gentner]. Пат. ФРГ 1049997, 30.07.59.—Средством ухода за обувью является эмульсия, содержащая водн. дисперсии полистирола или полиакриловой к-ты, воска и органич. р-ритель. Расплавляют 16 ч. омыляемого твердого воска, напр. остаток карнаубского воска, с 4 ч. неионогенного эмульгатора. Полученную горячую смесь смешивают с 16 ч. бензина, и при дальнейшем перемешивании с 96 ч. кипящей воды. Р-р охлаждают, добавляют в него 132 вес. ч. 40%-ной дисперсии полимеризата сложного эфира акриловой к-ты. Эмульсия наносится на обувь шерстяным тампоном и дает пленку, устойчивую к воздействию различной погоды и придающую обуви глянец; пленка занимает промежуточное положение между восковой и блестящей лаковой пленкой. Обработку обуви достаточно проводить раз в неделю. Н. Фрумкина

**6Н467. Получение доброкачественного мыла из низкокачественного сырья.** Цутия Кодзиро, Абэ Масахиро. Японск. пат. 5578, 29.06.59.—Запатентован способ получения указанного мыла из низкосортных жиров. Способ отличается тем, что к подлежащему омылению жиру добавляют высшие жирные спирты, кремневую к-ту и $Al_2O_3$, после чего омыляют р-ром щелочи при нагревании в струе перегретого пара для удаления неприятно пахнущих примесей жира и образовавшегося глицерина. Пример. К 1089 *кг* низкосортного рыбьего жира добавляют 600 *кг* высших жирных спиртов и омыляют в присутствии р-ра 170 *кг* NaOH в 680 *кг* воды; добавляют 5 *кг* смеси, состоящей из 90% кремневой к-ты и 10% $Al_2O_3$, пропускают перегретый пар, удаляя глицерин, растворенный спирт и другие спиртовые примеси. Перегретый пар наиболее эффективен при 250—450°. Получают 1207 *кг* безводного мыла почти белого цвета. Ю. Жмакин

**6Н468. Бактерицидные мыльные составы, содержащие серебряную соль ароматической сульфиновой кислоты.** Lutz Garson A., Sharpe Robert E. Germicidally active soap containing silver salt of aromatic sulfinic acid [Permachem Corp.]. Пат. США 2864769, 26.12.58.—Новые мыльные составы, содержащие незначительные кол-ва серебряных солей ароматич. сульфиновых к-т (бензолсульфинат серебра (I), *о*-толуолсульфинат серебра (II) и др.), обладают бактерицидным и противогрибковым действием. 8,2 *г* бензолсульфината Na растворяют в 400 *мл* воды, добавляют р-р 8 *г* $AgNO_3$ в ~20 *мл* воды, осадок I отфильтровывают, промывают водой и высушивают при 60—70°. 100 *г* мыльного гранулята и 230 *мг* I смешивают в смесителе, добавляют еще 100 *г* мыла и снова тщательно смешивают, добавляют 250 *мл* воды и смесь превращают в тонкую пасту, из которой формуют брикеты 3,75 × 5 × 1,25 *см* и высушивают при ~20°. Аналогично получают мыльный состав, содержащий II. Полученные составы оказались эффективными против *Bacillus subtilis, Escherichia coli, Micrococcus pyogenes, Rhizopus nigricans, Aspergillus niger, Penicillium luteum, Alternaria oleracea.* Л. Стекольников

**6Н469. Стабилизация мыла.** Kleyn John G. Soap stabilization. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2921907, 19.01.60.—Для улучшения светоустойчивости моющих составов, в том числе мыла, к ним добавляют фенольный антисептик (ФА) типа тио-*бис*-(хлорфенола), 2,2′-тио-*бис*-*п*-крезола, 2,2′-*тио*-*бис*-(4,6-дихлорфенола) и др., и 12,5—500 вес.% (от веса ФА) мягкого восстановителя, напр. $Na_2SO_3$, $NaHSO_3$ и $Na_2S_2O_4$ с небольшим кол-вом (2—50 вес.% от веса ФА) 2-окси-4-метоксибензофенона, 2-окси-4,4′-диметоксиоксибензофенона, изобутил-*п*-аминобензоата или *н*-бутил-*п*-аминобензоата. Г. Молдованская

**6Н470. Способ получения моно- и дистеарата алюминия.** Arató Györgyné, Kalocsai György. Eljárás alumínium mono és disztearát előállítására. Венг. пат. 144674, 15.03.59.—Новый способ получения моно- и дистеарата алюминия характеризуется тем, что свежеприготовленный гель $Al(OH)_3$ при pH 6,5—9 и 45—75° реагирует с эквивалентным кол-вом аммонийного мыла, содержащего 10% жирной к-ты. Для получения $Al(OH)_3$ используется 12—18%-ный р-р $Al_2(SO_4)_3$ и р-р $NH_4OH$ уд. вес 0,902—0,915. Применяемая технич. жирная кислота должна содержать ⩾ 80% насыщ. жирной к-ты с 18 атомами С. Д. Пюшпеки

**6Н471. Способы получения поверхностноактивных производных N-ациламинокарбоновых кислот.** Dohr Manfred, Krause Horst-Jürgen, Wulff Carl. Verfahren zur Herstellung von kapillaraktiven Derivaten von N-Acylaminocarbonsäuren. [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1061326, 7.01.60.—Моющие средства для жесткой воды получают взаимодействием солей N-ациламинокарбоновых к-т общей ф-лы $RCO[NH(CH_2)_nCO]_xOMe$, [R — высший алкил, $n = 3—7$, $x = 1—10$ и Me — ион одновалентного основания] и 3—10 молей окиси этилена (I) при нормальном давлении и 150—250° или в автоклаве при 100—150° в присутствии основных катализаторов, взятых в кол-ве 0,1—10%. В автоклаве с мешалкой при 120—130° и давл. $N_2$ 3 *атм* 196 *г* (0,5 моля) Na-соли пальмитоиламинокарбоновой к-ты обрабатывают 132 *г* (3 моля) I, подаваемой периодически по мере спада давления; получают 316 *г* бесцветной массы. Или через расплав 210 *г* Na-соли стеароиламинокарбоновой к-ты, продутый $N_2$, при 210° пропускают I до поглощения 88 *г* (2 моля) I; после перекристаллизации из метанола получают 285 *г* продукта. Полученные моющие в-ва используют в качестве беспенных средств мокрого отбеливания. В. Шнер

**6Н472. Химические соединения и их получение.** Barnhart William S., Wade Robert H., Wujciak Donald W., Zollinger Joseph L. Chemical compounds and methods for the preparation thereof. [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2920086, 5.01.60.—Органические азотсодержащие соли $Cl(CF_2CFCl)_nCF_2COOH$ (I) ($n = 1—5$) и др. надхлорфторкарбоновых к-т обладают поверхностноактивными свойствами и могут служить ингибиторами ржавчины, коррозии и окисления. Эти соли можно получить взаимодействием надхлорфтормоно- и поликарбоновых к-т, содержащих 4—20 атомов С, с фенилгидразином, семикарбазидом, иминоэфиром, мочевиной, тиомочевиной, ароматич., алифатич., алициклич., гетероциклич. аминами и прочими азотсодержащими органич. соединениями при ~10—40° в течение 5—16 час. К р-ру 0,05 молей циклогексиламина в 15 *мл* эфира добавляют при нагревании р-р 0,05 молей

I ($n = 3$) в 25 *мл* эфира, после удаления р-рителя выделяют соответствующую соль, выход 48%, т. пл. 119—121° (из циклогексана). При добавлении в течение 30 мин. при 30° р-ра триоктиламина в разб. HCl к водн. р-ру I ($n = 3$) получают твердый осадок соли.
Г. Молдованская

6Н473. **Получение третичных фосфорнокислых эфиров многоатомных спиртов, частично этерифицированных карбоновыми кислотами.** Bretschneider Horst. Verfahren zur Herstellung tertiärer Phosphorsäureester partiller Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 971212, 24.12.58.—Третичные фосфорнокислые эфиры частично этерифицированных многоатомных эфироспиртов с мол. в. ≥ 150 обрабатывают при т-ре > 100° (120—200°) карбоновыми к-тами или их ангидридами. Продукты р-ции обладают поверхностноактивными свойствами. Смесь (в вес. ч.) 895 третичного полигликольфосфата, полученного взаимодействием полиэтиленгликоля (среднего мол. веса 210) и $POCl_3$ в мол. соотношении 3 : 1, и 350 стеарина нагревают до 180—200° и смесь продувают воздухом или $CO_2$ для удаления реакционной воды. Спустя 1—2 часа, процесс этерификации заканчивается, кислотное число (КЧ) продукта < 1,5. Аналогично получают продукт с КЧ 1,2 из 1545 третичного фосфата полиэтиленгликоля мол. в. 500, 270 стеариновой и 580 олеиновой к-т. Этот продукт применим, в частности, в качестве непенящего диспергирующего средства при очистке металлов в очищающих и обезжиривающих ваннах. Приведены и другие примеры.
Я. Кантор

6Н474. **Органические тиосульфаты.** Gaertner Van R. Organic thiosulfates. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2921083, 12.01.60.—Соединения общей ф-лы $RCH(OH)CH(R')S_2O_3M$, где R — алифатич. радикал из 6—20 атомов C, R′ — H или алифатич. радикал из 18 атомов C и M — H или солеобразующий катион ($NH_4$, щел. металл и пр.) обладают поверхностноактивными свойствами и пригодны для применения в моющих и очищающих составах. Для получения 2-оксиалкилтиосульфатов нагревают при 50—100° алкил-1,2-эпоксиды, содержащие 8—20 атомов C, со стехиометрич. избытком $Na_2S_2O_3$ в р-ре водн. спирта с добавлением HCl-к-ты для поддерживания слабокислой р-ции (по фенолфталеину), получают их также нагреванием жирных к-т или жирных спиртов из 12—20 атомов C с эпихлоргидрином (I) и основанием с последующим взаимодействием образующегося глицидного соединения с щел. тиосульфатом. Нагревают при перемешивании 0,2 моля смеси 1,2-эпоксидов олефинов из 16—18 атомов C с 62 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и 200 *мл* водн. спирта (1 : 1). Образующуюся NaOH нейтрализуют водн. р-ром конц. HCl (1 : 1), поддерживая pH 6—8. Т-ра при этом поднимается до 80°, выдерживают смесь при этой т-ре 2 часа, отделяют спиртовой слой и сушат его добавлением и аспирацией *изо*-$C_3H_7OH$. Горячий р-р фильтруют и после охлаждения отфильтровывают Na-соли 2-окси-1-гексадецил- и -октадецилтиосульфатов, промывают их *изо*-$C_3H_7OH$, сушат в вакууме при ~45°, выход 71,3%. Продукт слабо растворим в холодной воде, хорошо в горячей, не имеет неприятного запаха, благодаря чему может применяться в зубных порошках и пр. Добавляют 0,6 моля I к 0,5 моля нонилфенола в 500 *мл* воды, содержащей 0,1 моля KOH, нагревают смесь 1 час до 90—100°, добавляют > 0,5 моля KOH и нагревают еще ~1 час. Охлаждают смесь, отделяют органич. слой, промывают его водой, сушат и перегоняют нонилфенилглицидный эфир, т. кип. 155—174°/0,2 *мм*. Нагревают при 80° 38,7 *г* последнего с $Na_2S_2O_3$ в водно-спиртовом растворе, добавляя HCl-кислоту, органический слой экстрагируют гексаном, сушат с помощью *изо*-$C_3H_7OH$ и выделяют Na-соль 2-окси-3-нонилфенокси-1-пропилтиосульфата (выход 75,2%), дающую хорошо пенящийся раствор в воде.
Г. Молдованская

6Н475. **Способ получения поверхностноактивных высокомолекулярных веществ.** Dohr Manfred, Krause Horst-Jürgen, Wulff Carl. Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven, hochmolekularen Stoffen. [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1060593, 10.12.59.—Предложен метод получения указанных в-в, основанный на взаимодействии в атмосфере инертного газа и в индеферентном р-рителе [безводные диоксан (I), бензол, толуол, $CCl_4$] 1 моля диалкилоламида монокарбоновой к-ты с 2 молями диизоцианата (II) и последующем нагревании продукта коденсации с полигликолевым эфиром (ПЭ). Длительное нагревание нежелательно, т. к. может привести к образованию водонерастворимых продуктов. Применялись диэтанол- и диизопропанол-амиды лауриновой, миристиновой, пальмитиновой (III), арахиновой, стеариновой (IV) и бегеновой к-т; из II использовались 1,6-гексаметилен-, толуилен-, 1,5-нафтилен-, 1,4-фенилен-, метилфенилен-, 4,4-дифенилметан- и др. II; ПЭ с мол. в. 400—1600 получены полимеризацией окиси этилена. Р-р 1 моля гексаметилендиизоцианата (V) в 5-кратном кол-ве I смешивают в атмосфере $N_2$ с р-ром 0,5 моля диэтаноламида III в 5-кратном кол-ве I, нагревают час, охлаждают и медленно добавляют ПЭ с мол. в. 4000; из расчета 1 моль на 1 моль продукта присоединения; затем смесь кипятят еще 2 часа (проба показывает хорошую растворимость продукта в воде) и отгоняют I. К р-ру III, 6 вес. ч. V в 100 мл I при перемешивании медленно добавляют р-р 114 вес. ч. диэтаноламида III в 600 *мл* I, смесь нагревают час, затем добавляют 514,4 вес. ч. ПЭ с мол. в. 1550 и вновь нагревают, I отгоняют в вакууме. Получают продукт, р-р которого 0,1 *г/л* имеет поверхностное натяжение 49,8 *дн/см* при 20°, а р-р 1 *г/л* — 44,2 *дн/см*. Из 37,2 вес. ч. диэтаноламида IV и 33,7 вес. ч. V в I при добавлении ПЭ с мол. в. 1000 получают продукт, 0,1%-ный водн. р-р которого имеет поверхностное натяжение 39,3 *дн/см* при 20°. Полученные в-ва могут применяться в текстильной промышленности, в качестве добавок к моющим средствам и как эмульгаторы.
Н. Кологривова

6Н476. **Полимеризация этилена.—.** Procédé de polymérisation de l'éthylène. [«SINNOVA», «SADIC»]. Франц. пат. 1156496, 16.05.58.—Этилен и его гомологи полимеризуют в присутствии $Na_2O_2$ или его аналогов в виде тонкой дисперсии в безводн. р-рителе типа алифатич. насыщ. или ненасыщ. углеводородов, спиртов и т. д.; катализатор активируют введением гидридов (напр., Mg или Al), органич. перекисей, персульфатов, солей Hg или Ti; кол-во катализатора составляет < 1% для высокомолекулярных продуктов и несколько процентов для смесей, богатых α-олефинами; непрерывный или периодич. процесс осуществляют под давл. 1—500 *ати* (100—150 *ати*) и т-ре 50—250° (150—180°). Смесь (в вес. ч.) 200 спирта, $5Na_2O_2$ и 200 гексан-гептана нагревают до 150° и вводят под давл. 150 *ати* этилен, 60 которого абсорбируется в процессе р-ции. Перегоняют смесь (маслянистую жидкость над нижним гомог. слоем) сначала под нормальным давлением, собирая ~300 смеси гексан-гептан-спирт. Затем перегонкой под вакуумом и при 150—250° получают 60 фракции, содержащей 1/3 олефинов (Br-числом 30—40), 1/3 спиртов с ~12 атомами C и 1/3 насыщ. углеводородов со средним мол. весом для $C_{10}$). Смесь подвергают дальнейшему разделению или используют непосредственно для сульфирования с целью получения моющих средств.
Ю. Василь…

6Н477. **Процесс изготовления алкиларилсульфонатов в виде кусков.** Duperray Jean-Noël. Procédé de préparation de pains d'arylalkyls sulfonates. [Chimiotechnic]. Франц. пат. 1161674, 3.09.58.—По способу, описанному во франц. пат. 1052533 (РЖХим…

1957, № 2, 5774), получают алкиларилсульфонат (А), деминерализуя его высаливанием окрашенных примесей и сульфата натрия. Для получения А отбирают фракцию алкиларила с т. кип. 300—350°, сульфонат которой медленно растворяется в воде, подобно обычному мылу. Продукт, содержащий примерно 70% А, 30% воды и 1—3% $Na_2SO_4$, сушат на каландрах. Полученные чешуйки формуют с добавками или без них методами, принятыми в мыловарении, или простым прессованием.

Б. Брейтман

**6Н478. Моющие средства.** Томияма Синъити. Японск. пат. 1824, 8.03.60.—Предлагается способ изготовления моющих средств для удаления прочно приставших загрязнений. К смеси сульфонированного алкил- и алкиламиносодержащего поверхностноактивного в-ва, сульфированных высших спиртов, низко- и высокомолекулярного эфиров, неионогенного и катионного поверхностноактивных в-в добавляют этилендиаминтетрауксусную к-ту, ее соли, а также другие ее производные. Указано, что область применения предлагаемого средства исключительно широка (предметы одежды, посуда, палубы кораблей). Предлагаемое средство может успешно применяться для удаления радиоактивных частиц, выпадающих вместе с дождем или снегом.

Ю. Жмакин

**6Н479. Усовершенствование моющих таблеток.** Parke John Pedlow, Penketh David Dutton. Improvements in or relating to detergent tablets. [Unilever Ltd]. Англ. пат. 830238, 9.03.60.—Патентуются моющие таблетки, содержащие 55—84% мыла, 15—30% ациламиноалкансульфоната и 0,5—3% растворимой соли карбоновой или оксикарбоновой к-ты; добавляются неионные поверхностноактивные в-ва, амиды жирных к-т, канифоль, красители, глушители, отдушка, стабилизаторы. Напр., таблетки состава (в %): натриевое талловое мыло (безводн.) 34,3; натриевое пальмоядровое мыло (безводн.) 34,3; канифоль 1,4, Na-аминометансульфонат; ацилированный жирными к-тами пальмоядрового масла 25; амид жирных к-т пальмоядрового масла 5; с добавкой различных Na-солей карбоновых и оксикарбоновых к-т в кол-ве 1,5—6,35% показали при испытании высокие результаты.

В. Шнер

**6Н480. Детергенты, содержащие замещенные карбамиды.** Osipow Lloyd I., York William C. Substituted carbamide detergent composition. [W. R. Grace & Co.]. Пат. США 2921909, 19.01.60.—Синтетические моющие составы содержат 5—30% соединения общей ф-лы $NH_2CONH\overline{CHCHOHCHOHCHOHCH}CH_2OCO$-$C_nH_m$, где $n = 7$—$23$, а $m = 2n - 3$ до $2n + 1$, 10—80% диспергируемых в воде фосфатов, 5—15% силикатов и 15—25% сульфатов щел. металлов и небольшое кол-во соли щел. металла карбоксиметилцеллюлозы. Смесь (в %) из 40 Na-триполифосфата, 10 $Na_4P_2O_7$, 10 $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, 19,5 $Na_2SO_4$, 20 миристинового эфира N-мочевиноглюкозида (I) и 0,5 Na-карбоксиметилцеллюлозы энергично перемешивают при 60° до гомог. состояния, затем сушат горячим воздухом при 180° до содержания влаги ~40%. Полученный в виде порошка состав обладает моющими и пенящими свойствами в твердой и мягкой воде; его можно применять для обработки грязного хлопка. Для получения I перемешивают 15 час. при 90°/15 *мм*, смесь 1,5 *л* $(CH_3)_2SO$, 1,5 моля N-мочевиноглюкозида (II), 0,5 моля метилового эфира миристиновой к-ты и 7 *г* $K_2CO_3$, при этом отгоняется 600 *мл* $CH_3OH$ и $(CH_3)_2SO$, затем смесь охлаждают, отфильтровывают непрореагировавший **II**, подкисляют фильтрат 6,2 *г* $CH_3COOH$, экстрагируют бутанолом (1 *л*), промывают органич. слой насыщ. р-ром NaCl, обесцвечивают его активированным углем и упаривают в вакууме до сиропообразного состояния; кристаллизацией из спирта, затем из ацетона при —10° выделяют 102 *г* I. После очистки абсорбционной хроматографией I имеет т. пл. 165—168°, $[\alpha]^{22}D$ + +12,9° [в $(CH_3)_2SO$]. Аналогично получают лауриновый, олеиновый, пальмитиновый и др. эфиры II.

Г. Молдованская

**6Н481. Прозрачные жидкие детергентные композиции.** Kremrei William C., Peddicord Haskell J. Clear liquid detergent composition. [The Procter & Gamble Co.]. Пат. США 2877185, 10.03.59.—В однородные высоко конц. детергентные композиции для улучшения их моющих свойств помимо сульфонатов алкилэфиров глицерина (САГ) вводят дополнительные анионовые синтетич. детергенты (АСД): на 100 ч. композиции 7,5—14 ч., из которых ⩽ 75% составляют САГ (содержащие ⩾50% алкильных групп с 10—14 атомами С) и <30% сульфонатов алкилэфиров диглицерида. Композиции содержат от 12% до максим. растворимого при ~20° кол-ва пирофосфата или триполифосфата К или их смеси; для предотвращения коррозии алюминия, вызываемой такого рода композициями, в них вводят 3,5—6% силиката Na ($SiO_2 : Na_2O = 1,6 : 1 = 2,6 : 1$). Остальная часть АСД является К-, Na-алкилоламиналкилбензолсульфонатами (АБС) или продуктами взаимодействия $H_2SO_4$ с алкилэтоксиспиртами, получаемыми конденсацией 2—4 молей окиси этилена с алифатич. спиртами. Композиции содержат 1—6% вспомогательного р-рителя (этанол, *изо*-$C_3H_7OH$, монобутиловый эфир диэтиленгликоля), 40—75% воды и 2,5—9% анионовых гомогенизаторов. В качестве последних применяют алкилфосфаты (⩽ 5 атомов С в одном алифатич. радикале и ⩽ 8 атомов С в ароматич.) или К- или Na-соли бензол-, толуол- или ксилолсульфоновых к-т. Для улучшения пенящих свойств в композиции вводят 1—3% амидов алкилоламинов и к-т масел кокосовой группы, содержащих ⩾50% лауриловой и миристиновой к-т. Композиции готовят так, чтобы соотношение K : Na составляло 3 : 1 = 7 : 1. В 49 ч. воды при 57° растворяют 8 ч. калий САГ, содержащих 66% радикалов додецилового спирта, и 5 ч. натрий АБС, содержащих ~12 атомов С в боковой цепи. Затем диспергируют 20 ч. пирофосфата К, добавляют р-р 4 ч. силиката Na в 5 ч. воды и р-р 1 ч. моноэтаноламида к-т кокосового масла в спирте, композицию охлаждают и при перемешивании добавляют 4 ч. толуолсульфоната Na. Эта композиция не расслаивается и остается прозрачной при т-ре ⩾4,5°. Приведены примеры.

С. Мещеряков

**6Н482. Синтетические моющие составы, содержащие N-ацилтаураты.** Stayner Richard D., Lew Henry Y. Synthetic detergent formulations containing N-acyl taurates. [California Research Corp.]. Пат. США 2921030, 12.01.60.—Неионные моющие составы, дающие хорошую устойчивую пену, содержат 15—50 вес.% водорастворимых N-ациламиноалкансульфонатов, полученных из жирных к-т с 16—18 атомами С гидрированного твердого жира, 85—50 вес.% водорастворимого моноалкилбензолсульфоната из 9—18 атомов С и 1—5% (к весу твердой части состава) пенящего агента, напр. *н-н*-додецилфенола или моноэтиленгликолевого эфира *н*-лауроилфенола. Для улучшения моющих свойств можно добавлять 60—90 вес.% водорастворимой неорганич. соли ($Na_2CO_3$, $Na_4P_2O_7$ и др.).

Г. Молдованская

**6Н483. Усовершенствование моющих композиций.** Hill John Arthur, Shepherd Eric Louis. Improvements in and relating to detergent compositions. [«Shell» Research Ltd]. Англ. пат. 830864, 23.03.60.—Патентуются моющие композиции на основе неионных поверхностноактивных в-в с добавками поверхностноактивных четвертичных аммониевых оснований для повышения т-ры осаждения указанных в-в из р-ра. К 0,2% р-ру продукта конденсации 8—10 молей окиси этилена с 1 молем октилфенола марки «Nonidet» P42 (т-ра осаждения 45°) добавляют различные основания в таком кол-ве, чтобы повысить т-ру осаждения до 100°.

Для этого требуется (в % от веса «Nonidet» P42): лаурилдиметилбензиламмонийхлорида-21, диметилбензиламмонийхлорида из жирных к-т кокосового масла-4, миристилтриметиламмонийбромида-15, миристилдиметилбензиламмонийхлорида-5,5, алкилметиламмонийхлорида марки «Arquard 16—50»-4. В. Шнер

**6H484. Моющие композиции.** Auchincloss Thomas Ralph, Parker Joseph Pieczka. Detergent compositions. [Domestos Ltd]. Англ. пат. 833201, 21.04.60.—Патентуются моющие композиции на основе неионных поверхностноактивных в-в с добавкой оптич. отбеливающих агентов, можно добавлять анионные поверхностноактивные в-ва. Напр., композиция (в *г*): продукт конденсации октилфенола с 5—20 молями окиси этилена 25, «Calcofluor SD» 0,1—2, вода до 100; в виде 0,16—0,3% р-ра применима для белковых, полиамидных и ацетилцеллюлозных волокон. Или композиция (в *г*): продукт конденсации *п*-изооктилфенола с 8,5 молями окиси этилена 6, соль первичного алкилсульфата с 12—14 атомами С 8, Na-соль дитриазинового производного диаминостильбендисульфокислоты 0,3, вода до 100; применима для целлюлозных волокон. В. Шнер

**6H485. Поверхностноактивные препараты из сухих веществ молока.** Langworhty Martin F. Milk solids compositions and method of making. Пат. США 2844481, 22.07.58.—Продукты, обладающие высокими поверхностноактивными свойствами и способностью давать пленкообразующие соединения, получают при прибавлении щелочи к молоку; осадок отделяют, р-р подкисляют к-той до pH 0—4, осадок вторично отделяют и смешивают с водн. р-ром щелочи, получают однородную пасту. Напр., 1 чайную ложку $Na_2CO_3$ растворяют в 0,95 *л* обезжиренного молока, подкисляют HCl до pH 3,0; образующуюся пену отделяют и формуют в пасту конц. р-ром $Na_2CO_3$. Прибавление 1 ч. этой пасты к 150 ч. инсектицидной жидкости улучшает распыление этой жидкости. После высушивания остается тонкая липкая пленка, которая содержит токсичные ингредиенты. Жидкость, оставшуюся после снятия пены, упаривают до образования коричневого сиропообразного в-ва, применяемого для получения защитных покрытий для срезанных цветов. Продукты также применяются в качестве эмульгаторов для льняного масла в лаках для автомобилей и огнестойких красках. Г. Титов

**6H486. Смачивающее вещество, практически не пенящееся в водном растворе.** Ratti Roger. In wäßriger Lösung praktisch nicht schäumendes Netzmittel. [Durand & Huguenin A.-G.]. Швейц. пат. 340476, 15.10.59.—Смачивающее в-во, практически не пенящееся в водн. р-ре, отличается тем, что наряду с растворимой в воде солью N,N-дибензиламинобензол мета- или парамоносульфокислоты (I) оно содержит 15—70% (по отношению к I) по меньшей мере одного, практически не растворимого в воде нейтр. фосфорнокислого триэфира, напр. триалкилфосфат с алкилом из 4—8 атомов С или триалкоксиалкилфосфат с алкоксилом из 3—7 атомов С. В качестве разбавителя берут воду или смешивающуюся с ней нелетучую органич. жидкость. В смесь из 70 ч. воды и 40 ч. три-*н*-бутилфосфата (II), находящуюся в подходящем смесителе, вносят 70 ч. натриевой соли *п*-I и перемешивают 2 часа до образования густой тягучей пасты. Растворяют 2 ч. этой пасты в 1 *л* воды и получают р-р, который при комнатной т-ре быстро смачивают шерстяную или хлопчатобумажную ткань и при этом практически не пенится, испытание смачивающего действия производится по методу погружения полосы ткани размером 15 × 35 *мм*. Измеряется время между смачиванием и погружением ткани, в этом примере оно равно 10 сек. С равным успехом можно заменить II три-*н*-бутоксиэтилфосфатом, а *п*-I-метапроизводным I. С. Вирезуб

**6H487. Усовершенствование композиций против запотевания поверхностей.** Druker Samuel, Druker Sadie. Improvements in or relating to anti-misting compositions. Англ. пат. 831882, 6.04.60.—Композиции против запотевания стеклянных и других поверхностей содержат немыльное моющее в-во, 2—3% тонкоизмельченных мыльных орехов и летучий разбавитель, напр., 60 ч. моющего в-ва смешивают с 20 ч. воды при 5—60°, добавляют 20 ч. денатурата, 1 ч. мыльных орехов и перемешивают до кремообразной консистенции. В. Шнер

**6H488. Пятновыводитель.**— Produit détacheur. [Dexico]. Франц. пат. 1174524, 12.03.59.—Патентуется средство для выведения пятен с тканей, одежды и т. д, которое не оставляет следов вокруг пятна после очистки. Очищающим продуктом является хорошо перемешанная смесь деревянных опилок с р-рителем, природа которого может меняться смотря по надобности. Напр., опилки «Д 80» 100, уайт-спирит 75, перхлорэтилен 25; опилки белого дерева 100, уайт-спирит 50, «сюнаптоль» 5, вода 45; опилки тополя 80, перхлорэтилен 113, твин 80 7. Перемешивают в аппарате до полного впитывания р-рителя опилками, после чего избыток р-рителя удаляют при помощи центрифугирования и регенерируют. К предлагаемому средству можно прибавлять поверхностноактивные в-ва для образования эмульсии, что облегчает его применение и повышает силу действия. Е. Кабошина

**6H489. Диспергирующее или эмульгирующее средство, средство для пенообразования и защитного коллоида.** Fikentscher Hans, Wilhelm Hans, Wirth Heinrich, Dachs Karl. Dispergier-oder Emulgiermittel, Mittel zur Schaumerzeugung und Schutzkolloide. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 1046630, 18.06.59.—Диспергирующим или эмульгирующим средством, а также средством для пенообразования и получения защитных коллоидов являются водорастворимые (после нагревания), смешанные полимеризаты амидов α,β — ненасыщ. карбоновых к-т. Область применения новых средств распространяется на получение всевозможных суспензий и эмульсий, напр. водонерастворимых твердых в-в или несмешивающихся с водой жидкостей (масло, воски, жиры, углеводороды, нитроцеллюлоза, продукты конденсации дикарбоновых к-т и многовалентных спиртов, фенольные смолы, кумароновые смолы, полиамиды из дикарбоновых к-т и диаминов и др.). Получение грубых и колл. эмульсий, которые могут быть разбавлены водой, производится обычным путем в аппарате для взбалтывания эмульгатора или в установке с ультразвуком; можно также диспергируемое в-во растворить в органич. р-рителе и, смешав с водн. р-ром предлагаемого средства, отогнать р-ритель. Диспергирующие средства можно употреблять в фармацевтич. пром-сти при получении мазей, паст и эмульсий, содержащих дезинфекционные средства; в текстильной и лаковой пром-сти для диспергирования органич. и неорганич. красящих в-в и пигментов; для приготовления моющих, пропитывающих средств, аппретуры, лаковых эмульсий и получения инсектофунгицидов; они имеют применение как защитные коллоиды в р-рителях, содержащих водн. среду. Новые диспергирующие средства употребляют как вспомогательные средства при хим. р-циях, проводимых в гетерог. фазе, напр. при полимеризации нерастворимых в воде мономеров до водонерастворимых полимеров. 100 ч. продукта конденсации фталевой к-ты, глицерина и жирных к-т льняного масла перемешивают при 60° со 100 ч. 5%-ного р-ра смешанного полимера из 80% амида метакриловой к-ты и 20% амида акриловой к-ты, полученного нагреванием в 15%-ном водн. р-ре в течение 40 час. при 95°; получают жирную текучую эмульсию. 500 ч. парафина (т. затв. 68—72°) перемешивают с 500 ч. 1%-ного водн. р-ра смешанного полимера из 70 ч. амида метакриловой

к-ты и 30 ч. винилпирролидона, полученного нагреванием в 20%-ном водн. р-ре в течение 42 час. при 95°; получают жирную стабильную эмульсию, которую употребляют для приготовления гидрофобизирующих средств для текстиля. Приведено несколько примеров получения предлагаемых средств. Н. Фрумкина

**6Н490. Химические соединения и их получение.** Clem Arthur G. Chemical compounds and the production thereof. [American Colloid Co.]. Пат. США 2859234, 4.11.58.—Катионообменные органофильные глины с обменной способностью 25—125 *мэкв* на 100 *г* глины ф-лы $R\overset{+}{N}X(Y)(Z)$ (где R — органич. углеводородный радикал, содержащий 5—9 атомов С, а X, Y и Z — Н или органич. углеводородные радикалы с ⩽ 9 атомами С), аммонийный ион в которых может быть связан с 1—2,5 стехиометрич. эквивалентами (СЭ) органич. аниона, в котором органич. углеводородный радикал содержит 10—30 атомов С, могут дать устойчивые гели в результате набухания как в неполярном органич., так и в неорганич. р-рителе. Применяют органич. аммонийные соли и алифатич. и алициклич. амины первичные, вторичные или третичные, используемые в виде оснований или четвертичных солей: последние предпочтительнее как более влагоустойчивые. Все N-содержащие соединения растворяются или диспергируются в воде, в результате чего получают их достаточную конц-ию. Органич. анионы получают из мыл жирных к-т, из диалкилового эфира Na-сульфоянтарной к-ты, в которой алкильная группа содержит 5—10 атомов С, из Na-алкилнафталинсульфоната, в котором алкильный радикал содержит 8—12 атомов С и др.; эти соединения диссоциируют в воде на ион щелоч. металла и органофильный анион. Напр., к 50 ч. набухшего бентонита Na в 1500 ч. воды добавляют один СЭ Na-алкилнафталинсульфоната (алкильный радикал содержит 10 атомов С), при этом не наблюдается р-ции, т. к. оба в-ва находятся в анионной форме. К суспензии добавляют два СЭ ацетата октиламмония. Выпавший катионобменный органофильный октиламмонийный бентонит алкилнафталинсульфоната отделяют, хорошо промывают водой, сушат и растирают в тонкий порошок. 2 *г* этого продукта, суспендированного в 100 *мл* нитробензола, набухают и занимают объем >500 *мл*. В. Волков

**6Н491. Фильтр для установок химической чистки.** Pretzer Albert. Anschwemmfilter für chemische Reinigungsanlagen. Пат. ФРГ 1057576, 5.11.59.—В резервуаре на небольшом расстоянии один от другого на полом валу расположены фильтровальные диски. Полый вал с одного конца открыт и входит этим концом в отверстие втулки, которая приварена к стенке резервуара и соединена со спускной трубой. Между втулкой и полым валом имеется уплотнение. Фильтровальные диски разделены направляющими втулками. Все диски свинчиваются гайкой. Между фильтровальными дисками находятся пружины, которые при сборке фильтровальных дисков смещаются направляющими втулками, они имеют цель прижимать к фильтровальным дискам перемещающийся вместе с ними нож с двумя лезвиями. С этой целью ножи снабжены направляющими кольцами, внутренний диаметр которых несколько больше внешнего диаметра направляющих втулок. Фильтровальные диски имеют толщину 5—6 *мм*. Они состоят из основного корпуса преимущественно деревянного с несколькими отверстиями, который покрыт с обеих сторон грубой металлич. фильтровальной тканью, а сверх ее тонкой металлич. фильтровальной тканью. Ф. Неволин

---

**См. также:** Применение метода хроматографии на бумаге для анализа жиров 6С47Бх, 6С48Бх. Фотометрич. определение эфиров жирных к-т при помощи р-ции гидроксамовая к-та — $Fe^{3-}$ 6С49Бх. Маслобойные з-ды 6И366. Способ получения антиоксидантов 6Л147. Различие между электропроводностью анионных и катионных поверхностноактивных в-в 6Б713. Некоторые свойства катионных поверхностноактивных в-в, полученных из высших глицидиловых эфиров 6Б718. Диспергирующая способность водных р-ров неиногенных поверхностноактивных в-в 6Б719

## ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редакторы *В. Н. Белов, Н. Ю. Любошиц, А. П. Хованская*

**6Н492. Новые потенциальные источники эфирных масел в Индии.** Sadgopal. Newer potential sources of indian es sential oils. «Ind. chim. belge», 1959, **24**, № 11, 1345—1348 (англ.; рез. флам., франц., нем.).—Приведены свойства эфирных масел (ЭМ) 12 видов растений, произрастающих в Индии, которые могут служить источниками получения ЭМ в промышленных масштабах. Жидкое масло, полученное из семян *Hibiscus abelmoschus*, имеет $n^{25}D$ 1,4752—1,480, $d^{25}$ 0,9158—0 9246, $[\alpha]D$ 0°10′—1°45′, кислотное число (КЧ) 3, эфирное число (ЭЧ) 165—190, ЭЧ после ацетилирования (ЭЧА) 210—218, растворимость в 90%-ном спирте 1 : 0,5, ЭМ из листьев и цветов *Ocimum basilicum* L. (*Labiatae*) имеет $n^{25}D$ 1,5130—1,5264, $d^{25}$ 0,9678—0,9898, $[\alpha]D$ (—5°)—(—10°), КЧ 5, растворимость в 80%-ном спирте 1 : 1, содержит (в %): метилциннамат 45—75, линалоол 25—35, метилхавикол 10—25, оцимен 4—6, камфора отсутствует. Цветы *Anthocephalus cadamba* Miq (*Rubiacae*), содержат 0,0075—0,009% ЭМ и 0,15—0,22% конкрета. ЭМ имеет $n^{30}D$ 1,4846, $d^{30}$ 0,9615, $[\alpha]D$ —4,4°, КЧ 10, ЭЧ 90, ЭЧА 178, растворимость в 90%-ном спирте 1 : 1. Конкрет имеет т. пл. 56—58°, т. заст. 52—53°, КЧ 8, ЭЧ 110—115. Из конкрета, полученного из цветов михелии с выходом 0,18%, получают 54% абс. масла с $n^{30}D$ 1,4930—1,4960, $d^{30}$ 0,9620—0,9838, $[\alpha]D$ 7—10°, КЧ 5,0, ЭЧ 70—80, ЭЧА 125—130, растворимость в 90%-ном спирте 1 : 1. ЭМ *Cyperus scariosus*, полученное с выходом 0,5—1,0%, имеет $n^{30}D$ 1,5086—1,5150, $d^{30}$ 0,9830—1,0125, $[\alpha]D$ (—6°)—(—12°), КЧ 10, ЭЧ 10—25, ЭЧА 90—130, растворимость в 90%-ном спирте 1 : 2, содержит 60—70% бициклич. сесквитерпенового кетона, α-циперона. Из конкрета цветов *Nyctanthes arbortristis* (выход 0,06—0,085%, т. пл. 33—34°, т. заст. 30—31°, КЧ 24,0, ЭЧ 38—40) получают 18—20% абс. масла. ЭМ (выход 0,0045—0,006%) имеет $n^{30}D$ 1,4840, $d^{30}$ 0,9254, $[\alpha]D$ 2,3°, КЧ 8,0, ЭЧ 65,0, ЭЧА 148,0, растворимость в 90%-ном спирте 1 : 1. Перегонкой с паром цветов *Cestrum nocturnum* получают 0,014—0,025% ЭМ с $n^{30}D$ 1,490, $d^{30}$ 0,9598, $[\alpha]D$ —1,5°, КЧ 8,5, ЭЧ 72,0, ЭЧА 145,0, растворимость в 90%-ном спирте 1 : 1. Конкрет (выход 0,3—0,5%) имеет т. пл. 49—50°, т. заст. 44—45°, КЧ 45—50, ЭЧ 108—110. ЭЧ, полученное из зеленой массы и семян *Anethum sowa* с выходом 0,5—0,7 и 3—3,5% соответственно, имеет $n^{30}D$ 1,4860—1,4868, 1,4905—1,5280, $d^{30}$ 0,8725—0,922, 0,938—0,9825, $[\alpha]D$ 70—85°, 50—65°, КЧ 2, 2, ЭЧ 40—45, 35—42, ЭЧА 85—95, 50—65, содержание карвона 10—15%, 40—45%. ЭМ из зеленой массы содержит также 75% *d*-α-фелландрена, а ЭМ из семян — 9% *d*-лимонена, 40 диллапиола, следы анетола, эвгенола, тимола и др. ЭМ *Tagetes glandulifera*, полученное с выходом 0,3—0,7%, имеет $n^{30}D$ 1,4970—1,5100, $d^{30}$ 0,9234—0,9540, $[\alpha]D$ —8°—2°15′, КЧ 12,0, ЭЧ 18—45, ЭЧА 70—20 и содержит (в %) оцимен 20—30, *d*-лимонен 3—4, тагетон 45—55 и др. кетон $C_{10}H_{18}O$⩽10. ЭМ цветов *Mimusops elengi* L., полученное с выходом 0,015—0,025%, имеет $n^{30}D$ 1,4938, $d^{30}$ 0,9612, $[\alpha]D$ 4,5°, КЧ 8, ЭЧ 155,0, ЭЧА 235,0, растворимость в 90%-ном спирте 1 : 1. Приведены также свойства масел, полученных из

различных частей *Cedrus deodorata* и *Bursera delpechiana.* Н. Любошиц

**6Н493. Краткое сообщение о валериановом масле из кашмирского валерианового корня.** Singh Het, Handa K. L. A short note on valeriana oil from Kashmir valeriana roots. «Indian Oil and Soap J.», 1959, **25**, № 5, 178—180 (англ.).—Путем экстракции петр. эфиром, бензолом и спиртом из корней валерианы, произрастающей в Кашмире, получены соответствующие экстракты. Повторной экстракцией спиртом, а спирт. экстракта петр. эфиром получены растворимые в спирте масла (**А**, **В** и **Г**, соответственно), а перегонкой в вакууме из **А**, **В** и **Г** — масла **Д**, **Е** и **Ж**, соответственно, также растворимые в спирте. Перечисляются: выход, кислотное число (КЧ), эфирное масло (ЭЧ), выход масла при перегонке в вакууме $d^{15}$, $n^{20}D$, $[\alpha]^{32}$ для петролейного экстракта 14,92%, 14,4, 431,11, 1,5%, 0,9537, 1,4228, +20°; для бензольного экстракта 3,55%, 15,9, 436,6, 2,2%, 0,9567, 1,4389, +2,0°; для спирт. экстракта 16,8%, 34,4, 328,6, 0,5%, 0,9546, 1,4274, +2,0°. Выход при перегонке в вакууме, КЧ, ЭЧ, $d^{15}$, $n^{20}D$ $[\alpha]$ для **А** 1,1%, 433,9, 20,7, 0,9438, 1,4231, +2,0; **В** 1,5%, 366,7, 41,8, 0,9513, 1,4362. +2,0°; **Г** 0,14%, 359,2, 94,4, 0,9463, 1,4315, +2,0°. КЧ, ЭЧ для **Д** 458,3, 14,7; **Е** 329,0, 32,7, **Ж** 375, 30,3. С. Кустова

**6Н494. Прогресс в области терпенов и сесквитерпенов.** Treibs Wilhelm. Progrès dans le domaine des terpènes et des sesquiterpènes. «Parfum., cosmét., savons», 1960, **3**, № 8, 315—318 (франц.; рез. англ., нем., исп.).—Обзор работ по физ.-хим. методам выделения и установления строения терпеновых и сесквитерпеновых углеводородов, определению строения в-в, неподчиняющихся изопреновому правилу, а также по биохимии политерпенов. Библ. 23 назв. С. Кустова

**6Н495. Определение содержания гераниола в цитронелловом масле.** Os F. H. L. van, Sissing J. De bepaling van het geraniolgehalte in oleum citronellae. «Pharmac. weekbl.», 1960, **95**, № 21, 686—690 (гол., рез. англ.).—Показано, что наилучшие результаты дает метод определения свободных спиртов в цитронелловом масле путем ацетилирования смесью $(CH_3CO)_2O$ и пиридина (1 : 2). С. Кустова

**6Н496. Рефрактометрический способ определения концентрации мицеллы.** Драновская Л. М., Силаева И. Г. «Маслоб.-жир. пром-сть», 1960, № 9, 40.—Установлена возможность применения рефрактометрич. метода определения конц-ии мицеллы розового абс. масла и шалфейного конкрета в качестве экспресс-метода анализа. Оптимальная т-ра определения 16°. Результаты опытов приведены в виде графиков. Указано, что перед сезоном в каждой заводской лаборатории следует составить графики зависимости «конц-ия — коэф. рефракции», так как на з-дах используется разное сырье и применяются различные методы его переработки. Н. Любошиц

**6Н497. Поведение эфирных масел в электрическом поле. Важное значение диэлектрической постоянной, коэффициента рефракции и удельного веса.** Lüdde K. H. Elektrisches Verhalten ätherischer Öle (unter besonderer Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstanten und der refraktodensimetrischen Konstanten). «Riechstoffe und Aromen», 1960, **10**, № 6, 193—194, 196; № 7, 234—238 (нем.).—*I.* Отмечается важное значение определения *nD* и *d* эфирных масел (ЭМ) и их взаимосвязь с диэлектрич. постоянной ($\varepsilon$) последних. *nD*, *d* и $\varepsilon$ определяют поведение ЭМ в электрич. поле. Приведены $\varepsilon$, $n^2D$, *nD*, *d*, уд. рефракция (*r*) и показания барабана компенсатора (*T*) (РЖХим, 1960, № 2, 6326) воды, $CH_3OH$, $C_2H_5OH$, *изо*-$C_3H_7OH$, *н*-$C_3H_7OH$, додецилового спирта, додекана, бензола, коричного альдегида, монохлор-, монобром- и монойодобензолов, $CCl_4$, $CHCl_3CHBr_3$, $C_6H_5CH_2OH$, $C_6H_5CHO$, *n*-кумола, α- и β-пинена, а также величины $\varepsilon$ *н*-$C_4H_9OH$, *втор*-$C_4H_9OH$, *трет*-$C_4H_9OH$, гликоля, 1,4-бутандиола, глицерина, циклогексанола, $C_6H_5OH$, тимола, $C_6H_{14}$, этиленхлорида, $CH_2O$, $CH_3CHO$, параформа, пропионового альдегида, $(CH_3)_2CO$, диэтилкетона, диэтилового эфира, *изо*-пропилового эфира, салицилового альдегида, ментола, $C_7H_{16}$, $C_6H_5CH_3$, этиленбромида, HCOOH, $CH_3COOH$, пропионовой, масляной, стеариновой, винной, молочной к-т, ацетангидрида, этиловых эфиров салициловой и коричной к-т, $C_8H_{18}$, октилена, *о*-, *м*- и *n*-ксилолов, метилового эфира салициловой к-ты. *II.* Приведены литературные и определенные автором величины $\varepsilon$, $n^2D$, *nD*, *T* и тепловая дисперсия *dn*/*dt* $10^{-4}$ (ТД) акациевого, анисового, бергамотного, эвкалиптового, фенхелевого, гераниевого, аирного, ромашкового, кориандрового, тминного, лавандового, мелиссового, гвоздичного, петрушкового, мятного, пигментового, искусств. розового, розмаринового, шалфейного, сандалового, итальянской лаванды, тимианового, можжевелового, коричного (свежего и облученного УФ-светом), цитронеллового и лимонного ЭМ (свежего и облученного УФ-светом), эвкалиптола и скипидара. Приведены значения уд. преломления (*J*) пентана, гексана, октана, декана, додекана, тридекана, пентена, гептена, нонена, диолефинов (в том числе с сопряженными двойными связями), нафтеновых углеводородов, ненасыщ. циклич. углеводородов, ароматич. углеводородов, би- и трициклич. углеводородов. Отмечено, что $\varepsilon$ может применяться для определения идентичности и свежести ЭМ, а также фальсификации ЭМ. *T* служит указанием присутствия ненасыщ. и ароматич. соединений, величина *r* указывает на кол-во кислородсодержащих в-в, а величина *J* характеризует степень ненасыщенности компонентов ЭМ. Приведены данные по изменению *nD*, *d*, *r*, *T* и *J* коричного и лимонного масел при их хранении от 6 час. до 6 месяцев, графики изменения $\varepsilon$ анисового и гвоздичного масел и скипидара при хранении до 3 месяцев и октилового альдегида при хранении до 80 дней, а также ряда ЭМ при хранении от нескольких дней до нескольких месяцев. С. Кустова

**6Н498. Химическое строение и запах. II. Гомологические ряды и их запах.** Klouwen M. H. Chemische Konstitution und Geruch II. Homologe Reihen und ihre Gerüche. «Parfüm. und Kosmetik», 1960, **41**, № 5, 178—179 (нем.; рез. англ., франц.).—Указано, что направление запаха душистых в-в связано со стерич. условиями молекулы. Чем меньше молекула, тем осмофорные группы более эффективны. В гомологич. ряду интенсивность запаха увеличивается до максим. величины, затем уменьшается. Важным фактором является положение гидроксильной группы. Похожие запахи дают лактонные, кето- и др. группы, связанные с определенными атомами С. Часть I см. РЖХим, 1960, № 15, 62712. Из выводов автора

**6Н499. Изобутираты и их применение в промышленности душистых и ароматизирующих веществ и в производстве парфюмерии и мыла.** Hoffmann W. L. Die Isobutyrate und ihre Verwendung in der Riechstoff-, Aromen- und Parfümerie- sowie Seifenindustrie. Riechstoffe und Aromen, 1960, **10**, № 2, 38—40 (нем.).—Описаны свойства и применение 21 эфира изомасляной к-ты. Начало см. РЖХим, 1961, 1Н328. С. Кор…

**6Н500. Измерение и контроль в парфюмерной промышленности.** Хирота Хироси. «Кэйрё канри, J. Instrum. Control Assoc., Japan», 1959, **8**, № 10, 376—381 (японск.).—Обзор методов, применяемых в парфюмерной пром-сти для определения качества продукции. Рассмотрено определение цвета, запаха, физ.-хим. свойств, а также применение спец. приборов для определения указанных элементов. Ю. Жмакина

**6Н501. Применение парфюмерных композиций.** Bergwein Karl. Der Duft als Geruchsmodifikateur und als Faktor der Werbung. «Parfüm. und Kosmetik», 1960, **41**, № 2, 47—48 (нем.; рез. англ., франц.).—Указано на применение парфюмерных композиций и душис…

…ых в-в в различных отраслях пром-сти (напр., для отдушивания текстиля, моющих средств, лаков, красок и др.) с целью увеличения сбыта товаров. Указан новый способ отдушивания печатного материала (газет, карманных календарей, каталогов, программ, реклам и др.). Отмечено, что при отдушивании помещений следует учитывать фармакологич. свойства душистых в-в и эфирных масел. Перечислены эфирные масла, обладающие обеззараживающими и жаропонижающими свойствами и благоприятно действующие на органы дыхания. С. Корэ

**6Н502. Современные направления в косметических рецептурах.** Myddleton W. W. Modern trends in cosmetic formulation. «J. Soc. Cosmetic Chemists», 1960, **11**, № 4, 192—204. Discuss., 204 (англ.)

**6Н503. Вещества, защищающие от солнечных лучей. Их физическая оценка и клиническое применение.** Stevanović Danilo V. Sun screening substances. Their physical evaluation and clinical application. «Brit. J. Dermatol.», 1960, 72, № 7, 271—278 (англ.).—Приводятся данные о спектрах поглощения в-в, применяемых для защиты от инсоляции, в пределах λ: 2900—5000 A и величины пропускания света для слоев кремов или мазей, содержащих эти в-ва, толщиной в 0,05 *мм*. Наименьшее пропускание света было найдено у эскулиновых мазей; за ними следуют (в порядке возрастающего пропускания для 10—15%-ных р-ров): салол, пирибензамин, *n*-аминобензойная к-та, таннин, сульфаниламиды, антипирин, никотиновая к-та и резорцин. К. Герцфельд

**6Н504. Косметические препараты и неорганические пигменты.** Takimoto Yozo. «Сикидзай кёкайси, J. Japan Soc. Colour Mater.», 1960, 33, № 5, 237—239 (японск.).—Обзор способов получения и физ.-хим. свойств $CaCO_3$, каолина, $MgCO_3$, Zn-стеарата, талька, окиси титана, окиси цинка, а также пигментов, содержащих Si и Zr, и применения этих в-в для изготовления косметич. препаратов. Ю. Жмакин

**6Н505. Молекулярные силы в перманентной завивке.** Bogaty Herman. Molecular forces in permanent waving. «J. Soc. Cosmetic Chemists», 1960, **11**, № 6, 333—342 (англ.).—Обсуждается роль водородных связей кератина волос при перманентной завивке. И. В.

**6Н506. Реология паст, суспензий и эмульсий.** Scott Blair G. W. The rheology of pastes, suspensions and emulsions. «J. Soc. Cosmetic Chemists», 1960, **11**, № 4, 181—190. Discuss., 190—191 (англ.).—Изложены основные положения реологии и применение их для изучения деформационных свойств паст, суспензий и эмульсий. Дана классификация различных видов деформации. Отмечено, что некоторые системы при механич. обработке становятся мягкими, но в дальнейшем либо медленно упрочняются (системы тиксотропные), либо не восстанавливаются (необратимое разрушение). Некоторые системы при механич. обработке твердеют. И. Вольфензон

**6Н507. Оценка величины гидрофильно-липофильного баланса.** Nэmoto Yoshio. «Нагоя-си когё кэнкюсе кэнкю хококу, Res. Repts Nagoya Municip. Industr. Res. Inst.», 1959, № 23, 15—16 (японск.).—Рассмотрен предложенный фирмой «Атлас» способ классификации поверхностноактивных в-в, основанный на определении силы натяжения поверхностной пленки. В особенности рекомендуется применять указанный метод в экспериментах по эмульгированию и растворению. Ю. Жмакин

**6Н508. Стекло-универсальный упаковочный материал.** Jaszewski Artur. Szkło-nowoczesne tworzywo opakowaniowe. «Opakowanie», 1960, 6, № 2, 21—22 (польск.; рез. англ.).—Обсуждается применение стекла в качестве упаковочного материала, в частности для аэрозолей. Г. Мелешкина

---

**6Н509. Эфирные масла. Т. 2. Изд. 4-е перераб. и доп.** Gildemeister E., Hoffmann Fr. Die ätherischen Öle. Bd. 2. 4. völlig neu bearb. Aufl. Hrsg. Treibs Wilhelm. Berlin, Akad.-Verl., 1960, XX, 429 S., ill. (нем.)

---

**6Н510. Способ обработки масла *Mentha arvensis*.** Ито Масааки. Японск. пат. 6119, 31.05.60.—К 150 *г* масла *Mentha arvensis* ($n^{15}D$ 1,4673, $d^{20}$ 0,8960, $[\alpha]^{20}D$ —37.58, содержание ментола 48,97%) при —25° добавляют 300 *мл* нитрометана, перемешивают и дают отстояться. Выделившийся из р-ра ментол (63 *г*, т. пл. 42,5°) отделяют при помощи центрифуги. Жидкость при этом разделяется на два слоя: верхний (35,5 *г*, $n^{20}D$ 1,4593, $d^{15}$ 0,906, $[\alpha]^{15}D$ —36,37), из которого выделяют 18 *г* терпеновых углеводородов с т. кип. 170—180°, и нижний (43,0 *г*, $n^{15}D$ 1,4588, $d^{20}$ 0,917, $n^{15}D$ 27,13), из которого перегонкой получают 20 *г* ментона, т. кип. 73—78°/7 *мм*. УФ-спектр углеводородной части указывает на присутствие в ней лимонена. Содержащийся в ней в незначительном кол-ве ментол можно отделить дистилляцией. Ю. Жмакин

**6Н511. Гигиеническое дезодорирующее средство.—.** Produit d'hygiène désodorisant. [Fernand Gaillot]. Франц. пат. 1187607, 14.09.59.—Для получения гигиенич. дезодорирующего средства смешивают 30 ч. $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ и 70 ч. талька и применяют в виде пудры. Под действием тепла и влаги тела человека перборат медленно разлагается, образуя воду и борат, который и является дезинфицирующим средством. Можно применять это средство в виде р-ра, напр. для мытья ног и пр. Для этого растворяют в теплой воде 50 ч. пербората Na, 40 ч. $Na_2CO_3$ и 10 ч. $NaHCO_3$. Е. К.

**6Н512. Способ уменьшения потерь от уноса легколетучих веществ при перегонке под вакуумом.** Rakcsányi László, Köllo Andrásné. Eljárás illóanyagok párolgási veszteségének csökkentésére vákuumlepárlásnal. Венг. пат. 144735, 15.03.59.—Для уменьшения потерь спирта при перегонке под вакуумом его водн. р-ров перед вакуумным насосом предлагается ставить защитную колонку с кварцевым песком или другим инактивным в-вом (длина слоя 5—50 *см*, диаметр зерен 0,5—3,0 *мм*). Приведены данные перегонки с защитной колонкой и без нее. Напр., при 20—80%-ных водн. р-рах спирта потери без колонки составляли 9,38—20%, с колонкой 0,8—2,25%. М. Коловертнова

**6Н513. Усовершенствованный способ перманентной завивки волос.—.** Procédé perfectionné pour l'ondulation permanente des cheveux. [Labs Capilo]. Франц. пат. 1173723, 2.03.59.—Предлагается усовершенствованный способ продолжительной хим. завивки волос, который, в отличие от общеизвестного, предотвращает окисление кислородом воздуха активных сульфгидрильных групп действующего в-ва, благодаря применению нагревательного аппарата новой конструкции. Последний смонтирован без отверстий для воздуха с нагревательным устройством, выполненным либо в виде обыкновенной лампы слабой силы, либо в виде ИК-лампы, либо в виде электрич. сопротивлений, позволяющих обеспечить в аппарате т-ру ≥ 50°. В качестве активного агента рекомендуется смесь тиогликолевой и тиомолочной кислот. М. Боярская

**6Н514. Способ обработки лепестков *Carthamus tinctorius* L.** Вада Мидзу. Японск. пат. 2383, 17.03.60.—Предложен способ обработки лепестков, при котором достигается получение как красного, так и желтого пигментов. 1 *кг* измельченной массы лепестков подвергают прессованию. При этом получают 700 *мл* сока и 300 *г* твердого в-ва. Желтый пигмент выделяют из сока экстракцией многоатомным фенолом и получают 1,0 *г* сафранола, а из твердого в-ва экстрагируют бензолом или эфиром 0,5 *г* картамина. Полученные в-ва применяются в качестве красителей в косметике. Ю. Жмакин

6Н515. **Красители для волос.** Кимото Норио. [Исигуро Цунэёси]. Японск. пат. 5600, 26.07.57.—Предлагаются следующие составы для окраски волос (в вес. ч.) 1) 7 едкого натра, 10 тиогликолевой к-ты, 20 глицерина, 2 карбоксиметилцеллюлозы, 100 воды и 2) 2 пирогаллола, 2 экстракта синего сандала (кампешевого дерева) (с включением 50% гематоксилина), 10 $FeSO_4$, 1 виноградного сахара. Составом 1 смачивают волосы. Через 30 мин. смачивают волосы составом 2 и через 30—40 мин. промывают водой. Предлагаемые составы и способ окраски волос исключают воспаление корней волос и обеспечивают прочность окраски за счет образования химических связей с кератином волоса.
О. Жмакин

6Н516. **Получение зубного порошка в таблетках.** Сайто Хироси, Сака Такаёси. Японск. пат. 3900, 18.04.60.—По предложенному способу кислотный компонент зубного порошка эмульгируют в вязком водн. р-ре высокомолекулярного в-ва для набухания, сушат распылением, после чего получают порошкообразный кислотный компонент, покрытый пленкой высокомолекулярного в-ва. К полученному продукту добавляют шлифующий, щелочной и поверхностноактивный компоненты, ароматич. в-во и медицинские добавки. Пример. Изготовляют отдельно составы (в ч.) кислотный: 25,0 поливинилового спирта, 5,0 винной к-ты, 70,0 воды (I); щел.: 24,4 поливинилового спирта 5,6 бикарбоната Na, 70,0 воды (II); основной состав: 30,0 поливинилового спирта, 20,0 $CaCO_3$, 5,0 — сорбита, 0,3 р-ра сахарина, 0,05 N-лауроилсаркозината Na, 3,0 Na-соли лаурилсульфокислоты, 0,01 пигмента, 1,0 — ароматич. в-в, 40,64 воды (III). Полученные смеси сушат методом распыления, после чего смешивают в отношении I : II : III = 1 : 1 : 5 и изготовляют таблетки.
Ю. Жмакин

6Н517. **Криптокристаллический пирофосфат кальция и содержащий его зубной порошок.** Thomas Fritts William. Cryptocrystalline calcium pyrophosphate and dentifrice composition comprising the same. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2901400, 25.08.59.—Патентуется применение $Ca_2P_2O_7$ (I) в криптокристаллич. виде с размером частиц $<5$ μ в зубных порошках, содержащих водорастворимые фториды. I получают медленной мол. дегидратацией безводн. $CaHPO_4$ (II). Пример. II измельчают до размера частиц 2—38 μ (в среднем 4,1 μ) и помещают в лотках из нержавеющей стали в сушильную печь, т-ру в которой повышают от $\sim 20°$ до 550° в течение 4 час. и выдерживают при этой т-ре еще 16 час. Примерная рецептура (в %): I 45,0, 50%-ный водн. р-р глицерина 50,8, Na-лаурилсульфат 2,0, эфирные масла 0,5, трагакант 1,4, сахарин 0,1, фтористый натрий 0,2.
Ю. Зеликсон

6Н518. **Экстракты для приготовления средств по уходу за волосами и кожей лица.—.** Extract composé pour préparations capillaires et produits de beauté. [Ets Sabor]. Франц. пат. 1190278, 12.10.59.—Патентуются указанные косметич. средства, содержащие гликолевые экстракты личинок муравьев и экстракты цветочной пыльцы, оказывающие положительное влияние на кожу и волосы благодаря наличию биологически-активных в-в. Рекомендуется добавлять в препараты черепаховое масло, масло зародышей хлебных злаков. В средства по уходу за волосами могут быть добавлены пенообразующие и моющие добавки. Пример. Смесь (в г) 6 экстракта пыльцы, полученного экстракцией жиром, 0,50 гликолевого экстракта пыльцы, 1 гликолевого экстракта личинок муравьев, 3 черепахового масла и 30 масла зародышей хлебных злаков добавляют к 1020 шампуня.
М. Боярская

6Н519. **Средства для мытья волос и ухода за волосами и кожей головы.—.** Agents pour le lavage et l'entretien de la chevelure et du cuir chevelu. [Mme Denise Bernet, femme divorcée]. Франц. пат. 1180932, 10.06.59.—Патентуются средства для мытья волос, имеющие pH 7—8, что способствует быстрому набуха[нию] и размягчению волос и делает их податливыми пр[и] укладке. Указанные средства содержат экстракт-кос[тного] мозга животных, кедровое масло, моющие и д[р.] в-ва. Примерная рецептура (в г): лаурилсульфо[нат] имидазолина 40, β-[N-(лауроил)-амино]-этанол 20, экс[т]ракт костного мозга животных 2,0, кедровое масло 0,[...] дистил. вода до 100. Указано на возможность создан[ия] на основе названных продуктов (а также ланоли[на,] пчелиного воска и вазелина) комплексного средст[ва] для ухода за волосами, вводя в него краситель. [В] всех случаях корректировку pH р-ров рекомендует[ся] проводить разб. аммонийными р-рами или слабы[ми] р-рами лауриновой, винной или молочной кислоты. М. [Б.]

6Н520. **Новые поверхностноактивные препара[ты] для волос.—.** Nouveauv produits capillaires. [Théodo[...] Schaedeli]. Франц. пат. 1193389, 2.11.59.—Патентуют[ся] препараты для длительной завивки волос, содерж[а]щие продукты конденсации кислых или нейтр. су[ль]фитов с нейтр. или щел. солями алюминия в сочет[а]нии со стабилизирующими добавками (напр., со[лями] этилендиаминотетрауксусной к-ты). Указанные пр[о]дукты вводят в спирт., водные или водно-спирт. р-р[ы] с добавкой щелочей, щел. солей, полиспиртов или [...] эфиров, производных высших жирных спиртов и к[...] красителей и т. д. Указано на возможность примен[е]ния патентуемого средства для выпрямления вь[ю]щихся волос.
М. Боярска[я]

6Н521. **Новые поверхностноактивные препарат[ы] для волос.** Zviak Charles. Nouvelle compositi[on] capillaire. [Soc. Monsavon l'Oréal]. Франц. пат. 120049[...] 22.12.59.—Патентуются средства для ухода за волос[а]ми и массажа кожи головы, исключающие возмо[ж]ность раздражения кожи даже при повышенной чу[в]ствительности и себоррее. Средство включает прои[зводные] водные тиодигликолевой к-ты типа $S(CH_2COX)_2$, г[де] $X = OH$, $NH_2$ и др. Рекомендуется вводить назван[ные] продукты в анионные, катионные или неионоген[ные] шампуни. Примерные рецептуры (в %): 1) диам[ид] тиодигликолевой к-ты 0,5, этиловый спирт 96%-н[ый] 60,0, вода дистил. до 100; 2) лаурилсульфат аммон[ия] 6, $S(CH_2COOC_2H_5)_2$ 4, вода до 100.
М. Боярска[я]

6Н522. **Средство для роста волос.—.** Formule [de] fabrication propre à activer la repousse des cheveu[x]. [R. Barreaux]. Бельг. пат. 560745, 22.04.60.—Заливаю[т] 200 г таволги (лабазника) 2 л дождевой воды, наста[и]вают 25 час. и фильтруют. К фильтрату (998 г) д[о]бавляют 1 г формалина и 1 г сулемы. Препарат вт[и]рается в корни волос, которые при этом очищают[ся.] Препарат не оказывает вредного действия и усил[и]вает рост волос.
И. Вольфенз[он]

6Н523. **Дезодорирующие препараты.** Zahra[d]nik Miroslav. Desodoračni přípravky. Чехосл. па[т.] 88057, 15.12.58.—Патентуются дезодорирующие препара[]ты в виде пудры, эмульсии и др., содержащие раств[о]римое в воде производное хлорофилла с органическ[и] связанной медью в кол-ве 0,1—1,5%, которое прим[е]няется в комбинации с 0,1—0,5% 5,7-дихлор-8-окс[и]хинолина, тетраметилтиурамдисульфида или их см[е]сью (1 : 1). Примерная рецептура дезодорирующе[го] крема (в %): эмульгатор (продукт конденсации окис[и] этилена с высшей жирной к-той) 4, цетиловый спи[рт] 8, стеариновая к-та 1, парафиновое масло 3, церез[ин] 2, глицерин 5, вода 77, производное хлорофилла 0,1[—] 0,5, 5,7-дихлор-8-оксихинолин 0,1—0,5, тетраметилти[]урамдисульфид 0,1—0,5, отдушка.
Т. Звавон[...]

**См. также:** Ванилин и его производные 6Ж40[...] 6Ж409. Достижения в химии эфирных масел 6Ж31[...] Действие йодродана на соединения с двойной связь[ю] 6Ж314. Терпены и их превращения 6Ж315, 6Ж31[...] 6Ж318, 6Ж319. Переносимость органич. соединений с[...]ры, используемых при кислой холодной хим. зави[вке] 6И347. Промышленная гигиена в связи с применени[ем] новой пасты для мытья рук 6И350

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ
## IX

Рефераты 6П1—6Р131 **№ 6** **25 марта 1961 г.**


## П. ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина, В. И. Пахомов, П. Я. Френкель*

6П1. **Производство пластмасс в Аргентине.** Comette J.-L., Field R. Les plastiques en Argentine. «Ind. plast. mod.», 1960, **12**, № 4, 13—17, V, VI (франц.; рез. нем., англ.).—Производство смол для пластмасс в Аргентине организовано в 1942 г. В 1959 г. в Аргентине выпускали фенопласты, мочевиноформальдегидные смолы, ацетилцеллюлозу, полистирол, полиакрилаты, полиэфиры и полиамиды; с 1960 г. начали выпускать также меламиновые смолы, поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида; проектируется строительство з-да по произ-ву полиэтилена. Объем произ-ва пластмасс в 1957 г. составлял 18 000 *т* (0,8 *кг* на душу населения). Указаны аргентинские фирмы, выпускающие различные виды пластмасс. С. Иофе

6П2. **Перспективы использования хлорированных ксилолов.** Rugar George F. Chlorinated xylenes show promising future. «Chem. Process». (USA), 1960, **23**, № 2, 37—38, 40 (англ.).—Фирма «Diamond Alkali Co.» с 1956 г. осуществляет опытное произ-во терефталоилхлорида, изофталоилхлорида, α-хлор-*п*-ксилола, α,α'-дихлор-*п*-ксилола, α,α-гексахлор-*п*-ксилола, 2-хлор-*п*-ксилола, 2,5-дихлор-*п*-ксилола, 2,3,5,6-тетрахлор-*п*-ксилола. Описаны свойства, методы синтеза и возможности использования этих соединений для получения полимеров, пластификаторов, красителей, фунгицидов и т. д. В. Гельперина

6П3. **Влияние излучений на пластические массы.** Lorant M. Effects of radiation on plastic. «Kunststoffe-Plast.», 1960, **7**, № 1, 38 (англ.).—В Стандфордском исследовательском ин-те (Калифорния) проводятся опыты по изучению влияния γ-излучения на различные материалы. Источниками излучения являются ускоритель Ван-де-Граафа на 2 млн. *эв* и кобальтовый источник. Установка предназначена для исследования действия излучений на пластич. массы и инициирования хим. реакций. С. Иофе

6П4. **Старение пластмасс.** Vieux Maurice. La corrosion des plastiques. «Inds et trav. outre-mer», 1960, **8**, № 76, 195—196 (франц.).—Приведены примеры старения изделий из полистирола (появление микротрещин после нескольких циклов экспозиции во влажной и жаркой атмосфере, сменяемой холодной и влажной атмосферой) и деструкции различных типов пластмасс под воздействием света. Отмечается значительно бóльшая стойкость к световой деструкции фенопластов по сравнению с полиамидами в условиях пустыни Сахары: за период экспозиции, в течение которого полиамиды становятся хрупкими, механич. прочность фенопластов практически не уменьшается. Л. Песин

6П5. **Новейшее применение газожидкостной хроматографии для изучения пластиков.** Parriss W. H., Holland P. D. New uses for gas-liquid chlomatography in plastics. «Brit. Plast.», 1960, **33**, № 8, 372—375 (англ.).—С помощью газожидкостной хроматографии изучены хим. состав и структура различных пластиков (фенолформальдегидные и крезолформальдегидные смолы, поликарбонаты, полиэтилен, натуральный и синтетич. каучуки). Анализ проводили в хроматографич. колонке длиной 122 *см* и диам. 4 *мм*, имеющей аргоновый детектор и спец. устройство для пиролиза анализируемого в-ва. В качестве стационарного слоя применяли силиконовое масло на диатомитовой земле (100—120 меш). Пиролиз вели при 450, 600 и 800°. Оптимальные условия: т-ра 800°, время 12 мин. Приведены схема и описание прибора, а также пирограммы исследованных веществ. В. Гельперина

6П6. **Влияние низших фторуглеродов и хлористого метилена на различные пластики.** Brown James A. Effect of fluorocarbon propellents and methylene chloride on various plastics. «Paint and Varnish Product.», 1960, **50**, № 3, 86—90 (англ.).—Исследовали устойчивость (изменение в весе и набухание при погружении на 7 дней при 23—25°) пластмасс, применяемых в контейнерах для аэрозолей, к действию фторированных углеводородов ($CF_3Cl_2$, $CF_2Cl—CFCl_2$, $CF_2Cl_2$, $CCl_3F$, $CHCl_2F$) и хлористого метилена. Наибольшее набухание и изменение в весе вызывают водородсодержащие соединения. С увеличением содержания фтора разрушающее действие р-рителей уменьшается. Наиболее устойчивы бакелит, найлон 6, найлон 66, саран и тефлон. Полиэтилен дает ~10% привеса во всех р-рителях кроме $CF_3—CCl_2F$. Полистирол полностью разрушается во всех р-рителях кроме $CF_2Cl—CFCl_2$ и $CF_3—CCl_2F$, а поливинилхлорид и поливиниловый спирт неустойчивы только к действию $CHCl_2F$ и $CH_2Cl_2$. В. Гельперина

6П7. **Новый метод изучения полимеризации твердого реактивного топлива и связующих для него.** Warfield R. W. New method for studying polymerization of solid propellants and propellant binders. «ARS Journal», 1960, **30**, № 4, 427—428 (англ.).—Метод основан на измерении уд. объемного электрич. сопротив-

ления ($\rho_v$) топлива или связующего в процессе полимеризации. Изменение $\varrho_v$ регистрируется прибором постоянного тока, состоящим из электрометра, декадного шунта и измерительной ячейки, представляющей собой два концентрич. цилиндра, между которыми помещают около 13 *г* исследуемого в-ва. Ячейку помещают в термостат с точностью регулировки ±0,5°. Зависимость $\varrho_v$ от т-ры определяли при нагревании образца со скоростью 15° в 1 час. На основании полученных данных можно вычислить скорость полимеризации топлива или связующего, энергию активации, определить влияние окислителей, оптимальные условия полимеризации и изменения, происходящие при хранении топлива. В. Гельперина

6П8. **Автоматический метод определения температурной зависимости реологических свойств пластизолей.** Alter Harvey. The gelation of plastisols: an automatic method for the determination of plastisol temperature-rheology characteristics. «J. Appl. Polymer. Sci», 1959, 2, № 6, 312—317 (англ.; рез. франц., нем.).—Описан метод определения вязкости в зависимости от т-ры с использованием вискозиметра «Bendix Ultra-Viscoson». Действие прибора основано на вязком демпфировании образца, подвергнутого магнитострикции с частотой колебаний 28 *кгц/сек*. Приведены результаты исследования желатинизации пастизолей поливинилхлорида (влияние скорости нагрева и зависимость вязкости от т-ры для различных рецептур пластизолей). Показана схема прибора и описана техника измерений. М. Гурарий

6П9. **Замечания об анализе алкидных смол.** Zuberbühler H. Einige Bemerkungen zur Analyse von Alkydharzen. «Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.», 1960, 26, № 2, 66—69 (нем.; рез. франц.).—Разработаны некоторые модификации анализа алкидных смол по методу Каппельмейера. Общий ход анализа алкидных смол заключается в следующем: 2 *г* смолы растворяют в 75 *мл* бензола, к р-ру добавляют 50 *мл* 1 н. спирт. КОН и кипятят смесь в течение 90 мин. на водяной бане с обратным холодильником. Затем после добавления 17 *мл* абс. эфира смесь фильтруют; осадок промывают смесью равных кол-в спирта, бензола и эфира. Дикарбоновые к-ты выпадают в виде калиевых солей. Фталат калия кристаллизуется с 1 мол. спирта, количественно удаляемого при нагревании до 120° в течение нескольких часов. На этом основано определение фталата. Малеиновую и фумаровую к-ты определяют по восстановлению щел. р-ра перманганата калия. Идентификацию дикарбоновых к-т в алкидных смолах, не содержащих стирола и смоляных к-т, производят по коэф. рефракции и, в отдельных случаях, по т-ре плавления. Стиролизованные жирные к-ты образуют растворимые и нерастворимые в воде соли калия. Последние отделяют, высушивают и прокаливают; по зольности рассчитывают кол-во к-т и стирола. Содержание стирола в водорастворимых солях жирных к-т оценивают по кислотным числам соответствующих к-т. Гликоли идентифицируют по коэф. рефракции, пентаэритрит — по характерной микрокристаллич. структуре и т-ре плавления в-ва, очищенного многократной перекристаллизацией из горячего абс. спирта. Освещены также особенности анализа многоатомных спиртов в присутствии водорастворимых к-т кокосового масла. Л. Седов

6П10. **Определение теплостойкости пластических масс методом кручения с использованием малых образцов.** Witnauer Lee P., Palm William E. Heat distortion temperatures of plastic compositions by means of a torsional test using small quantities of material. «J. Appl. Polymer Sci.», 1959, 2, № 6, 371—372 (англ.).—Сообщается об успешном использовании метода кручения (ASTM D 1043-51) для определения теплостойкости пластмасс; при этом вместо образцов размером 127 × 12,7 × (2,5—12,7) *мм* и весом до 15 *г*, применяемых в соответствии со стандартом AST D 648-56, используют образцы размера 63 × 6,3 × (0,15—0,25) *мм* весом ~ 1 *г*. Проведены испытан теплостойкости 18 различных пластиков при нагру ках 18,5 и 4,6 *кГ/см²* и вычислены модули упругост при т-рах перехода; оказалось, что модули колеблютс в узких пределах от $2,45 \cdot 10^3$ до $1,68 \cdot 10^4$ *кГ/см²* д первой нагрузки и от $2,8 \cdot 10^2$ до $5,25 \cdot 10^3$ *кГ/см²* д второй нагрузки. Средние значения этих показателе а именно $7 \cdot 10^3$ и $2,1 \cdot 10^3$ *кГ/см²* соответственно д первой и второй нагрузок, были произвольно приня в качестве критерия при определении теплостойкос по методу кручения. Полученные при этом значен хорошо совпадают со значениями, полученными ста дартным методом. М. Гурар

6П11. **Предварительный расчет величины удар прочности на основе данных о прочности при раст жении.** Evans Robert M., Nara Harry R., Be balek Edward G. Prediction of impact resistanc from tensile data. «SPE Journal», 1960, 16, № 1, 76– (англ.).—Сопоставлены ударопрочность и прочнос при растяжении ряда пластиков. Энергия разрушен материала, рассчитанная графически по данным ра рывных испытаний при обычных скоростях дефор ции, не соответствует энергии при ударе. При ско стях деформации растяжения, превышающих обыч в 10—100 раз, получены сопоставимые результаты. М. Гурар

6П12. **Радиация улучшает свойства дерева и со лимеров.** Karpov Vladimir L., Malinsky Yu M., Serenkov Vasili I., Klimanova Raisa S Freidin Anatoli S. Radiation makes better woo and copolymers. «Nucleonics», 1960, 18, № 3, 88– (англ.).—Пропитка древесины ненасыщ. мономера (стирол, метилметакрилат, метилакрилат, акрилон рил) с последующей полимеризацией этих мономе под действием γ-лучей значительно повышает про ность, водостойкость, хим. стойкость и устойчивос к гниению древесины. Сосновая древесина с про ностью на сжатие вдоль волокон 325 *кГ/см²* после пр питки стиролом (120% от веса древесины) и облу ния дозами радиации $15,5 \cdot 10^6$ и $50 \cdot 10^6$ рентгенов (и тенсивность радиации 80 000 рентгенов в 1 час) име прочность на сжатие соответственно 920 и 1050 *кГ/с* Прочность при статич. изгибе соответственно 845, 14 и 1050 *кГ/см²*. Водопоглощение после 30 дней в во ⩽25%. Оптимальная доза облучения $1,5 \cdot 10^7$ рентген Полученный материал используют для изготовлен моделей в литейном произ-ве, в строительстве, эле тро- и радиотехнике. Получены также сополиме полиэтилена и полистирола путем облучения прессо ванных смесей при нормальной т-ре. Они облада более высокой теплостойкостью (250°) и более вы ким модулем эластичности, чем полиэтилен. Получ сополимер при облучении расплавленной смеси пол стирола и полиэтилена (т-ра 130°) не удалось, так к происходит газовыделение и получается малопроч пористый материал. Следовательно, предложенный м тод пригоден только для улучшения качества пред рительно отформованного изделия. В. Гельпер

6П13. **Каталитическое окисление полиэтилен присутствии солей металлов.** Alter Harvey. Meta catalyzed oxidation of polyethylene. «Industr. a Engng Chem.», 1960, 52, № 2, 121—124 (англ.).—Пр ведены опыты по окислению полиэтилена высоко давления (индекс расплава 2,84) при 25 и 60° п действии стеарата Mn, нафтенатов Co и Mn, NiC $FeCl_2$, $MnO_2$, $KMnO_4$ и др. в атмосфере кислорода (да ление $O_2$ 70 *кГ/см²*) и озона. Анализ продуктов ок ления и частичной деполимеризации методом И спектроскопии показал, что они содержат гидрокс ные, карбонильные, эфирные и перекисные груп Наиболее эффективными катализаторами являют $KMnO_4$ и нафтенат Co. Ускоряющее воздействие

окисление оказывают озон и пленка неизвестного состава, имеющаяся на поверхности полиэтилена. Рассмотрен возможный механизм р-ции окисления. Библ. 18 назв. В. Гельперина

6П14. **Улучшение свойств полимеров посредством ультрафиолетового облучения.** Уэмацу Ититаро. «Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan», 1959, 32, № 11, 902—907 (японск.).—Изучено влияние облучения УФ-лучами с длиной волны 200—300 *mμ* на свойства полиэтилена (I). Образцы I марки Марлекс-50 (мол. в. 50 000) подвергали облучению с помощью ртутной лампы мощностью 15 *вт*. Без добавления инициатора образования поперечных связей после 18-часового облучения ⩽ 30% полимера имело сшитую структуру. Для введения инициатора образования поперечных связей I растворяли (напр., в ксилоле), к р-ру добавляли от 0,25 до 2,0 вес.% инициатора, затем I переосаждали, сушили, вальцевали и получали пленку толщиной 0,03—0,08 *мм*. В качестве инициаторов применяли бензофенон, 4-хлорбензофенон, 2-окси-4-метоксибензофенон, 4,4′-диметилбензофенон и др. Установлено, что при введении инициатора образование сшитых структур при УФ-облучении происходило в течение 15—60 сек., при этом разрывная прочность пленок повышалась в 2 раза, удлинение — на 30%. Изменения т-ры плавления I не было отмечено. Аналогичным путем можно получать привитые полимеры метилметакрилата, пропилена или акриламида. Описанный метод облучения является весьма эффективным, поскольку при помощи одной лампы можно облучать до 5 *м*² пленки I в 1 мин. В. Иоффе

6П15. **Практика применения труб из пластмасс в Голландии. Часть II.** Wijbrans F. W. R. Praktische ervaringen in Nederland met plastic buizen. Deel II. «Plastica», 1960, 13, № 3, 191—194 (гол.).—Рассмотрены некоторые санитарно-гигиенич. вопросы эксплуатации пластмассовых трубопроводов (Т), предназначенных для транспортировки питьевой воды (газопроницаемость, появление в воде нежелательного привкуса и запаха, токсичность стабилизаторов, условия для развития бактерий, соображения о канцерогенности и т. д.) Обсуждаются преимущества и недостатки Т из полиэтилена и поливинилхлорида по сравнению со стальными Т. Отмечено применение полиэтиленовых труб для магистральных водопроводов длиной 1000 и 500 *м* и диам. 90 × 70 *мм*, уложенных по дну реки, и для холодильного рассола на катках искусств. льда (общая протяженность Т 18 000 *м*). Последнее мероприятие позволило значительно удешевить стоимость сети по сравнению со стоимостью металлич. Т и на 10% сократить расход энергии. Часть I см. РЖХим, 1960, № 23, 94554. Л. Песин

6П16. **Сополимеры полиэтилена. Химия, свойства, особенности переработки и предполагаемые области применения этих новых олефиновых смол.** Jones D. A. Polyethylene copolymers. Chemistry, properties, processing traits, and suggested fields of application for these new olefin resins. «Plast. Technol.», 1960, 6, № 4, 39—42 (англ.).—Дана сравнительная характеристика полиэтилена высокой плотности, «фортифлекс А», и сополимеров этилена с другими олефинами, «фортифлекс В». Сополимеры обладают большей устойчивостью к растрескиванию, меньшей жесткостью и значительно большей устойчивостью к крипу, чем полиэтилен (разрушение наступает при 7% относительного удлинения после 800 час. под нагрузкой 1708 *кГ/см*², тогда как полиэтилен разрушается при удлинении 17% после 8 час. под той же нагрузкой). Сополимеры применяются для покрытия проводов и кабелей, изготовления бутылок, нитей и т. д. В. Гельперина

6П17. **Полимеризация стирола в присутствии *н*-амиллития или *н*-амилнатрия.** Tanaka Takehide, Higashi Hiromi. «Кōгё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 1, 191—194, A 10 (японск.; рез. англ.).—Проведена полимеризация стирола в присутствии *н*-амиллития и *н*-амилнатрия (I) в *н*-гептане (II), диэтиловом эфире (III) и тетрагидрофуране. При этом получены полимеры, сильно отличающиеся по вязкости и дифракции X-лучей. Отмечено малое влияние т-ры в гомог. р-рах. Полистирол, полученный в II в присутствии *н*-амиллития при —40°, дает четкую рентгенограмму. Скорость полимеризации в III в присутствии I повышается пропорционально квадрату конц-ии стирола, но не зависит от кол-ва I. Если ввести небольшое кол-во III в II, скорость полимеризации повышается пропорционально конц-ии диэтилового эфира. Е. Замбровская

6П18. **Свойства и конструкции крышек из полистирола.** Pfister R. E., Migthon J. W. Properties and design of polystyrene closures. «Plast. and Paint», 1960, 4, № 4, 43, 45—46 (англ.).—Рассматриваются вопросы конструирования, изготовления и основные свойства (прочность, хим. стойкость, стабильность размеров, теплостойкость, токсичность) крышек из полистирола различных марок. Полистирол общего назначения удовлетворяет большинству требований при условии выбора оптимальных конструкций и метода изготовления. В. Гельперина

6П19. **Крышки из полистирола.** Pfister R. E., Mighton J. W. Polystyrene closures: properties and design. «Pract. Plast.», 1960, 11, № 3, 15—19 (англ.).—При подборе типа полистирола для изготовления крышек с резьбой необходимо учитывать такие показатели как ударопрочность, удлинение, жесткость и предел прочности при растяжении. С этой точки зрения для изготовления крышек с резьбой наиболее подходит полистирол «средней ударопрочности». Во избежание появления у пшеницы, находящейся в таре из полистирола, постороннего запаха и привкуса следует применять низкие т-ры литья материала. В конструкции крышки важно предусмотреть равномерную толщину для избежания «утяжки» в толстых местах и слабых спаев в тонких сечениях. Важным моментом в конструкции формы является расположение литника, впуск которого должен иметь миним. размеры. В. Лапшин

6П20. **Фторсодержащие полимеры.** Stacey M. Fluorine containing polymers. «Engng Mater. and Design», 1960, 3, № 9, 552—553 (англ.).—Приведены свойства и области применения политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена. Описан ряд фторсодержащих сополимеров: Kel-F — сополимер монохлортрифторэтилена и винилиденфторида (полупрозрачный пластик с мол. в. 500 000—1 000 000 и высокой ударопрочностью в широком интервале т-р); полиэфиры фторсодержащих гликолей и дикарбоновых к-т (каучуки, стойкие в интервале т-р от —70 до 200°); полимеры акрилового эфира гептафторбутанола (маслостойкие каучуки); Вайтон А — сополимер перфторпропилена и винилиденфторида (каучук, стойкий до 300°); Silastic LS 53 — фторсиликон, сочетающий высокую температуростойкость силикона с отличной стойкостью к р-рителям. Синтезированы новые полимеры типа $[-C_6F_6-]_n$ и $[-C_6F_4O-]_n$, способные обеспечить высокую температуростойкость. Л. Носова

6П21. **Метод скручивания для определения кристалличности и наличия пустот в политетрафторэтилене.** McCrum N. G. Torsion pendulum method for determining crystallinity and void content of tetrafluoroethylene resins. «ASTM Bull.», 1959, № 242, 80—82 (англ.).—Качество деталей, изготовленных из политетрафторэтилена (I), в значительной степени определяется степенью кристалличности полимера и наличием пустот. Предложен метод оценки кристалличности I путем определения модуля скручивания, который зависит только от степени кристалличности. Пользуясь этим методом, можно определить фактич.

плотность I, т. е. плотность без учета пустот. Сравнением фактич. и кажущейся плотности I находят содержание пустот. Описана аппаратура и представлено соотношение между модулем скручивания и степенью кристалличности образцов политетрафторэтилена.
В. Лапшин

6П22. **Проблема износа и возможности политетрафторэтилена.** Barbas Félix. Le problème de l'usure et les possibilites du polytetrafluorethylene. «Usine nouvelle». Ed. suppl. mens., 1960, mars, 65, 67, 69, 71—72 (франц.).—Обзор. Рассмотрены современные теории трения и износа, свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ) и применение его в конструкциях различных изделий для снижения трения и износа как в виде пленок и покрытий из чистого ПТФЭ, так и в виде антифрикционных деталей (втулок и др.) из комбинаций ПТФЭ с различными порошкообразными металлами (Al, Fe, бронза и др.), $MoS_2$ и графитом.
В. Пахомов

6П23. **Полимеризация винилхлорида в массе на заводе Сен-Гобен.** Walter Leo. St. Gobain mass polymerisation of vinyl chloride. «Rubber and Plast. Age», 1960, 41, № 6, 665, 541, 543 (англ.; рез. франц., нем.).—Поливинилхлорид «Гобинил С 1», получаемый во Франции методом полимеризации в массе во вращающихся автоклавах объемом до 12 *м³* без применения эмульгаторов, стабилизаторов и т. п., отличается высокой чистотой и прозрачностью.
В. Гельперина

6П24. **Получение поливинилхлорида, устойчивого к гамма-излучению.** Wells H., Williamson I. Formulation of gamma-radiation-resistant PVC. «Chem. and Process Engng», 1960, 41, № 5, 191, 193 (англ.).—Изучали изменение механич. свойств поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного пятью пластификаторами: тритолилфосфатом (ТТФ), ди-2-этилгексилфталатом (ДОФ), 2-этилгексилсебацинатом (ДОС), пропиленсебацинатом (Реоплекс 100) и модифицированным полипропиленсебацинатом (Реоплекс 110) под действием γ-излучения (источник излучения $Co^{60}$; доза радиации $5 \cdot 10^7$—$1{,}0 \cdot 10^8$ рентгенов). Композиции состояли (в вес. ч.) из 60 ПВХ, 40 пластификатора и 5 пасты PbO в ДОФ (7 : 1). После облучения измеряли прочность на растяжение и удлинение образцов и вычисляли модуль растяжения и «произведение растяжения» — произведение прочности на удлинение. Для всех пластификаторов наблюдается снижение произведения растяжения; по изменению модуля пластификаторы делятся на две группы: ТТФ, Реоплекс 100 и Реоплекс 110 дают увеличение модуля, ДОФ и ДОС — снижение. Наибольшей устойчивостью к радиации и экстракции обладают композиции с ТТФ, ДОС наиболее устойчив к потемнению и потере эластичности. Полимерные пластификаторы дают наименьшую остаточную радиоактивность, причем с увеличением дозы облучения эта величина снижается благодаря полимеризации пластификатора.
В. Гельперина

6П25. **Скорость диффузии нитробензола в поливинилхлорид.** Uriu Toshizo, Han-yo Akira. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 1075—1079, A 59 (японск.; рез. англ.).—Для выяснения механизма пластификации смол изучен процесс диффузии нитробензола в поливинилхлорид. Нитробензол выбран вместо обычных пластификаторов из-за его адэкватной скорости диффузии при ~20°. За единицу скорости принимали время превращения половины общего числа частичек смолы, наблюдаемых под микроскопом, из непрозрачных в прозрачные. Оно зависит от т-ры, мол. веса и размола частичек смолы. Было выяснено, что логарифм скорости диффузии обратно пропорционален мол. весу смолы.
Л. Носова

6П26. **Свойства поливинилхлорида, пластифицированного пластификаторами типа эфиров циклогексанола и дикарбоновых кислот.** Matsuda Sumio, Kikkawa Shoichi. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1959, 62, № 12, 1838—1841 (японск.).—Пластификаторы (ПЛ), полученные гидрированием продуктов взаимодействия различных ароматич. дикарбоновых к-т и двухатомных спиртов, придают поливинилхлориду (ПВХ) хорошую морозостойкость. Синтезированы ПЛ типа гексагидроизофталата (I) и 3,6-эндометиленгексагидрофталата (II). Для приготовления образцов пластиката к 100 вес. ч. ПВХ добавляли 50 вес. ч. II и 3 вес. ч. стабилизатора (стеарат бария), после чего вальцевали смесь в течение 10 мин. при 150° и получали пленку толщиной 0,5 *мм*. Три листа такой пленки складывали и прессовали 2 мин. при 150° для получения листа толщиной 0,7—1,0 *мм*. При использовании I состав рецептуры (в вес. ч.): ПВХ 100 (мол. в. 1300), I 40, 50 или 60, стабилизатора 3 (2 стеарата кадмия и 1 стеарата бария). При использовании ПЛ типа II пластикат характеризовался следующими показателями (для сравнения приведены аналогичные показатели при пластификации диоктилфталатом): удлинение 279—280% (247%), прочность при растяжении 183—224 *кГ/см²* (159 *кГ/см²*), модуль при 100%-ном удлинении 130—190 *кГ/см²* (134 *кГ/см²*), морозостойкость от —35 до —55° (—55°). Существенных различий в твердости пластиката (по Шору) не было отмечено. При использовании ПЛ типа I морозостойкость пластикатов составляла от —60 до —70°, потери в весе при термообработке 0,20—0,70%. Установлено также, что при пластификации ПЛ типа I и II пластикат не уступал по своим свойствам ПВХ, пластифицированному диоктиладипинатом или диоктилсебацинатом.
В. Иоффе

6П27. **Оценка технологических свойств пластифицированного поливинилхлорида.** Cittadini A., Paolillo R. Valutazione delle caratteristiche di lavorabilità del PVC in presenza di plastificanti. «Materie plast.», 1960, 26, № 3, 219—222 (итал.).—Методы определения скорости и равномерности абсорбции пластификаторов поливинилхлоридом и их значение для оценки технологич. свойств исходных материалов и пластифицированного поливинилхлорида.
Л. Песин

6П28. **Дехлорирование поливинилхлорида.** Takemoto Kiichi, Mizobata Yoshimi. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 2, 347—350, A 19 (японск.; рез. англ.).—Дехлорирование поливинилхлорида проводили при 65° в тетрагидрофуране в присутствии металлич. Zn. Установлено, что процесс протекает как р-ция 2-го порядка. По мере протекания р-ции вязкость р-ра постепенно снижается. Максимально дехлорирование осуществляется на 75,9%. Результаты элементарного анализа и ИК-спектры указывают на образование циклопропановых колец в главной цепи, стойких к действию тиофенола, но легко раскрывающихся при действии $HNO_3$. Дегидрохлорирование дехлорированных продуктов при 170° в токе $N_2$ протекает легче, чем поливинилхлорида.
Е. Замбровская

6П29. **Реакция дегидрохлорированного поливинилхлорида с тиофенолом.** Takemoto Kiichi. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1959, 62, № 12, 1934—1936 (японск.).—Реакцию дегидрохлорированного поливинилхлорида с тиофенолом проводили в среде р-рителя (тетрагидрофуран, нитробензол, четыреххлористый углерод или циклогексанон) при т-ре 20—150°; продолжительность р-ции составляла до 7 час. Пример. 0,5 *г* дегидрохлорированного поливинилхлорида растворяли в 50 *мл* тетрагидрофурана, затем добавляли 0,18 *г* тиофенола и смесь кипятили при 65°. Через 20—30 мин. окраска исчезала; через 60 мин. реакционную смесь выливали в 150 *мл* $CH_3OH$. Полученный бесцветный продукт вновь растворяли в тетрагидро-

фуране, переосаждали с помощью $CH_3OH$ и тщательно высушивали. Продукт хорошо растворяется в нитробензоле, $CCl_4$ и циклогексаноне. Выход 91%, содержание хлора 55,70%, серы 0,66%. Р-ритель не оказывал влияния на течение р-ции. Установлено, что по мере повышения т-ры р-ции выход возрастает. Ионогенные продукты не оказывали инициирующего влияния на р-цию, в то время как перекись бензоила или *бис*-азоизобутиронитрил являются инициаторами рассматриваемого процесса. Сильным ингибирующим действием обладает гидрохинон. В. Иоффе

6П30. **Механизм старения поливинилхлорида под воздействием света и тепла.** Cittadini A., Paolillo R. Meccanismi di invecchiamento del cloruro di polivinile sotto l'azione della luce e del calore. «Materie plast.», 1960, 26, № 4, 314—318 (итал.).—Одним из основных факторов светостарения поливинилхлорида является образование в нем хромофорных групп, инициируемое выделением HCl. Потеря 1 μмоля HCl на 1 *г* полимера с мол. в. 50 000 (т. е. 1/20 моля HCl на 1 моль полимера) приводит к появлению розовой окраски поливинилхлорида. Л. Песин

6П31. **О механизме термической деструкции поливинилхлорида.** Novak J. Zum Mechanismus der Thermodegradation von PVC. «Kunststoffe», 1960, **50**, № 5, 291—293, 3, 4 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Исследовано изменение уд. электропроводности и окраски нестабилизированного и стабилизированного поливинилхлорида в процессе его выдержки при 180°. Повышение проводимости и увеличение интенсивности окраски при нагревании полимера рассматривается как следствие образования коллоидного углерода при термоокислительной деструкции поливинилхлорида. Л. Седов

6П32. **Диаграмма состояния термопластов как характеристика условий их переработки и применения.** Peukert H., Zöhren J. Das Zustandsdiagramm der Thermoplaste als Kennzeichen ihrer Verarbeitung und Anwendung. «Techn. Mitt.», 1960, **53**, № 3, 101—104 (нем.).—Обсуждается поведение непластифицированного поливинилхлорида в трех состояниях: стеклообразном, высокоэластич. и вязкотекучем; приведены диаграммы, характеризующие предел прочности при растяжении и относительное удлинение поливинилхлорида при т-рах от 20 до 93°. Представлены также диаграммы состояния некоторых термопластов (сополимер винилхлорида, сополимер акрилонитрила, непластифицированный поливинилхлорид и полиметилметакрилат). Переработка термопластов методом вытяжки, напр. вакуумным формованием, осуществляется в области эластич. состояния, а литьем под давлением, экструзией и сваркой — в области вязкотекучего состояния. Диаграммы состояния полимеров могут служить характеристикой условий их переработки и применения. И. Беркович

6П33. **Сополимеры винилхлорида. Часть VI. Сополимеры с ненасыщенными многоосновными кислотами и их производными.** Sbrolli P. L., Lucchetti L. I copolimeri del cloruro di vinile. Parte VI. Copolimeri con acidi insaturi policarbossilici e loro derivati. «Materie plast.», 1960, 26, № 3, 236—242 (итал.).—Обзор. Рассмотрены некоторые свойства сополимеров винилхлорида с ненасыщ. к-тами (зависимость состава сополимера винилхлорида (I) и малеинового ангидрида от соотношения этих компонентов в реакционной смеси; зависимость между адгезией тройного сополимера I — винилацетат — малеиновый ангидрид к целлюлозе и содержанием COOH-групп; паропроницаемость пластифицированных пленок из тройного сополимера; свойства сополимеров I с моноэфирами малеиновой и фумаровой к-т, выпускаемых в ФРГ в опытном масштабе под марками «Лювималь»). Библ. 46 назв. Часть V см. РЖХим, 1960, № 12, 50601. Л. Песин

6П34. **Поливиниловые спирты. Получение, свойства, применение.** **Ремон** (Alcools polyvinyliques. Leur préparation, leurs propriétés, leurs emplois. Remond J.), Rev. prod. chim., 1960, **63**, № 1269, 15—18 (франц.).—Обзор. Получение водн. р-ров, пеногасящие добавки, хранение и консервация р-ров, пластификация природными высокомолекулярными в-вами и синтетич. смолами, инсолюбилизация и повышение водостойкости, коагулянты и осадители; применение для формования изделий (пленки, трубки и т. д.), в качестве клеев и аппретур для бумаги и тканей. Библ. 21 назв. Начало см. РЖХим, 1961, 4П24. Т. Ренард

6П35. **Новые термопластичные материалы.** Briskin J., Schramm C. H. A new thermoplastic material. «SPE Journal», 1960, **16**, № 2, 209—211 (англ.).—Фирма Baker начала выпускать новый термопластичный материал PL-11, являющийся сополимером метилметакрилата и α-метилстирола. PL-11 может применяться при 120°. Показано изменение модуля упругости и диэлектрич. свойств PL-11 с т-рой. По светостойкости PL-11 незначительно уступает полиметилметакрилату. PL-11 имеет высокую водостойкость (даже при 100° и под давлением), растворим в обычных р-рителях исходных мономеров, но стоек к эфирным маслам и горячему конц. р-ру NaOH. PL-11 деполимеризуется на 0,02% в 1 мин. при 227° и на 0,12% в 1 мин. при 249°; перерабатывается методом литья под давлением при 176—246° и давл. 1410 *ати*. PL-11 найдет широкое применение в различных отраслях промышленности. Е. Замбровская

6П36. **Полиметилметакрилат повышенной твердости.** Choudhury P. K. Scratch-resistant polymethylmethacrylate. «Sci. and Cult.», 1960, **26**, № 1, 44—45 (англ.).—Краткое сообщение. Получен сополимер метилметакрилата с винилацетатом, метилакрилатом, стиролом и α-метилстиролом, обладающий твердостью, близкой к твердости силикатного стекла (6 по шкале Мооса) и устойчивый к царапанию. В. Гельперина

6П37. **Вспомогательные добавки, вводимые в полиметилметакрилат.** Perotti T. Prodotti ausiliari per polimetacrilato di metile. «Materie plast.», 1960, 26, № 4, 326—332 (итал.).—Для снятия статич. электричества с полиметилметакрилата (I) применяют антистатич. агенты (А) — гидрофильные в-ва, добавляемые к гранулам I перед переработкой в изделия или используемые для обработки поверхности изделий (эффективность А сохраняется 6—8 месяцев). При переработке I литьем под давлением в качестве смазки рекомендуют стеарат Zn в дозировке 0,005% (такая добавка не влияет на цветность и прозрачность). Для поверхностной обработки I может быть применена композиция следующего состава (в вес. ч.): I, 10, р-ритель (смесь толуола, хлороформа и амилового спирта) 90. Л. Песин

6П38. **Сополимеры метилметакрилата и стирола для литья под давлением и экструзии.** Davies T. E. Copolymers of methylmethacrylate and styrene for moulding and extrusion. «Brit. Plast.», 1960, **33**, № 5, 195—198 (англ.).—Сополимер метилметакрилата (60—65 вес. ч.) и стирола (35—40 вес. ч.) подобен полиметилметакрилату по хим. стойкости, твердости, прочности и теплостойкости. Стойкость сополимера к растрескиванию значительно лучше, чем у полистирола. Материал имеет хорошую светостабильность. В противоположность полиметилметакрилату сополимер хорошо перерабатывается на литьевых машинах и экструдерах. В. Лапшин

6П39. **Изготовление фурановых смол из фурилового спирта и их применение.** Kaesmacher Herbert. Die Herstellung und Anwendung von Furanharzen aus Furfurylalkohol. «Kunststoff-Rundschau», 1960, **7**, № 2, 77—82 (нем.).—Фурановые смолы, получаемые из фурилового спирта (I), обладают высокой хим. стойкостью в широком интервале pH и могут применяться

для антикоррозийных лаковых покрытий, эксплуатируемых как в кислой, так и в щел. среде. Приведены условия получения I каталитич. гидрированием фурфурола в жидкой и газовой фазе. Подробно описаны р-ции конденсации I в кислой среде с отщеплением воды и образованием линейного полимера; освещены вопросы отверждения фурановых смол к-тами, фенольными или эпоксидными смолами. И. Беркович

**6П40. Метод получения полиформальдегида.** Мияка Ясухико. «Кагаку гидзюцу, Chem. Techn. and Engng», 1959, **3,** № 11, 10—16 (японск.).—Первой стадией получения полиформальдегида является приготовление чистого формальдегида (I). Имеется несколько методов приготовления I с высокой степенью чистоты: термич. деструкция параформальдегида или α-полиоксиметилена с последующей очисткой либо через систему ловушек при т-ре от —15 до —30°, либо при т-ре от —70 до —80° в присутствии небольших кол-в $P_2O_5$ (в последнем случае существует опасность преждевременной полимеризации I); термич. деструкция циклич. соединений I типа триоксана и тетраоксиметилена, обеспечивающая возможность получения I с очень высокой степенью чистоты. Для полимеризации I применяют различные инициаторы: алифатич. *трет*-амины (напр., три-*н*-бутиламин, N,N-диэтиламиноэтанол, октадецилдиметиламин), металлорганич. соединения (диметилкадмий, дифенилолово и др.), различные органич. и неорганич. соединения (трифенилфосфины, трифенилсурьму, HF, $AlF_3$, кремнийорганич. масла, полиэтиленгликольолеат и др.). Полимеризацию ведут в р-рителе (декагидронафталин, бзл., циклогексан, пентан, $CCl_4$) при т-ре от 30 до —80°. После стадии ацетилирования уксусным ангидридом в состав полиформальдегида вводят стабилизаторы, повышающие теплостойкость, стойкость к окислению, а также стабильность полимера, напр. 4,4′-бутилиден-*бис*-(3-метил-6-*трет*-бутилфенол), 2,2′-бутилиден-*бис*-(4,6-диметилфенол), 3,2′-этилиден-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол), 4,4′-метилен-*бис*-(2,6-ди-*трет*-бутилфенол), 2,2′-изопропилиден-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол). Применяют также систему стабилизаторов на основе полиамидных смол, напр.: полигексаметиленсебацинамид + + 0,05% стеарата меди; 38% капролактама + 35% полигексаметиленадипамида + 27% полигексаметиленсебацамида; N-метоксиметилполигексаметиленадипамид. В. Иоффе

**6П41. Полиацеталь — дельрин.** Dolder Fred. Delrin Acetalharz. «Schweiz. Verkehrs- und Ind.-Rev.», 1960, **32,** Febr., 50—53 (нем.).—Фирма Дюпон (США) разработала новый высококристаллич. термопласт дельрин (Д), являющийся полимером формальдегида и выпускаемый в двух разновидностях: Д 500 для переработки литьем под давлением и Д 150 для переработки экструзией. Д обладает высоким модулем при изгибе (28 827 *кГ/см²* при 22,7°), незначительно уменьшающимся при повышенных т-рах и влажности. Хладотекучесть Д меньше, чем других кристаллич. термопластов (полиэтилен, полиамиды), но больше хладотекучести аморфных материалов, напр., полистирола и полиметилметакрилата. Д имеет более высокий предел усталости по сравнению с другими термопластами, высокую стойкость к истиранию, хорошие электроизоляционные свойства (диэлектрич. проницаемость при $10^2$—$10^5$ *гц* 3,7 и тангенс угла диэлектрич. потерь 0,004) и отличную стойкость к действию органич. р-рителей, в том числе бензина, жиров и масел. При длительной выдержке материала в воде при 70° не замечено ухудшения его свойств. Под действием конц. к-т и щелочей Д медленно разлагается. Д может применяться для изготовления сосудов сантехоборудования, вентилей, подшипников, шестерен, труб и т. д. Д перерабатывают при т-ре 190—220°; повышение т-ры сверх 220° не оказывает существенного влияния на текучесть материала. Д перерабатывают практически на любых литьевых машинах. Показатель вязкости расплава Д 500 подобен соответствующему показателю полиэтилена с индексом расплава 1,8 и плотностью 0,914; вязкость расплава экструзионного типа Д 150 несколько выше. При формовании изделий из Д рекомендуют пользоваться обогреваемыми формами. Л. Седов

**6П42. Новый термопласт — дельрин.** Paton John B. Acetal resin: a new thermoplastic. «Pract. Plast.», 1960, **11,** № 2, 12—13, 15—16 (англ.).—Новая термопластичная смола дельрин (Д), производимая компанией Du Pont de Nemours, обладает высокими показателями прочности при растяжении (700 *кГ/см²*), изгибе (987 *кГ/см²*) и сжатии (364 *кГ/см²*), низким водопоглощением (водопоглощение в течение 24 час. составляет 0,4%) и малой ползучестью. Д сохраняет эти свойства в широком температурном интервале. Он является одним из наиболее кислотостойких полимерных соединений с хорошими фрикционными и электроизоляционными свойствами. Д легко перерабатывается литьем и экструзией на обычных машинах и хорошо поддается механич. обработке. Области применения Д: изготовление конвейерных цепей, дверных ручек, предметов домашнего обихода и т. п. В целом ряде отраслей Д может успешно заменять металлы. И. Блохина

**6П43. Эпоксидирование.** Mellecker John. Keep your eye on epoxidation. «Chem. Process. (USA)», 1960, **23,** № 7, 28—29, 103—104 (англ.).—Краткий обзор. Рассмотрены методы получения эпоксидных смол, пластификаторов, полиэпоксидных смол на основе полибутадиена, новейшие методы промышленного произ-ва $H_2O_2$ и $CH_3COOH$. В. Гельперина

**6П44. Эпоксидные смолы. Часть II.** Rivat Lamousse A. Les résines éthoxylines. II. «Ind. franç. achats et entret. mater. industr.», 1960, **9,** № 96, 109, 111, 113, 115, 117—118 (франц.; рез. англ.).—Хорошая адгезия эпоксидной смолы к стекловолокну позволяет использовать ее в качестве связующего для изготовления слоистых пластиков. Полученные изделия обладают высокими физ.-мех. и диэлектрич. показателями. Отмечено, что лучшие показатели механич. прочности получают при использовании наполнителя из малощел. или бесщел. стекла. Рассмотрены электроизоляционные свойства слоистых пластиков, а также стойкость к воздействию агрессивных сред. Приведены сравнительные характеристики физ-мех. свойств эпоксидных стеклопластиков и металлов; рассмотрены типы наполнителей и их влияние на физ-мех. свойства изделий из слоистых материалов на основе эпоксидных смол. Часть I см. РЖХим, 1960, № 16, 67519. И. Блохина

**6П45. Отвердители для эпоксидных смол.** Ilardo C. S., Schoepfle B. O. Hardeners for epoxy resins. «SPE Journal», 1960, **16,** № 8, 953—957 (англ.).—Приведены свойства и методы применения ангидридов в качестве отвердителей для эпоксидных смол. Применение ангидридов вместо отвердителей типа аминов обеспечивает получение более температуростойких отвержденных продуктов, причем наилучшими свойствами обладают смеси хлорэндового и гексагидрофталевого ангидридов в различных соотношениях. Описаны свойства отвержденных эпоксидных композиций и области их применения. Л. Носова

**6П46. Новый отвердитель для эпоксидных смол.** Tawn A. H. New curing agent for epoxide resins. «Plast. and Paint.», 1960, **4,** № 4, 47—48, 50 (англ.).—Высший алкилзамещ. гетероциклич. полиамин «сайнолайд 960» дает с эпоксидными смолами композиции, обладающие низкой вязкостью (10—150 *пуаз*), низкой экзотермой при отверждении, малой усадкой, хорошими диэлектрич. и механич. свойствами. Композиция из 100 ч. эпоксидной смолы «эпикот 828» (эпоксиэквивалент 200) и 55—65 ч. «сайнолайда 960» имеет теплостойкость (после 7 дней при 23° и после 4 час. при 50°

соответственно) 56 и 66°, прочность на растяжение 448—469 $кГ/см^2$, прочность на изгиб 812—868 $кГ/см^2$, прочность на сжатие 1232—2156 $кГ/см^2$, tg δ при 50 *гц* 0,008, при 1000 *гц* 0,011, ε = 3,02, уд. объемное сопротивление $1,5 \cdot 10^{14}$ *ом · см* при 20° и $2,4 \cdot 10^9$ *ом · см* при 100°. Скорость отверждения может быть увеличена в 5 раз прибавлением ускорителя (алифатич. полиамина). Композицию в чистом виде и с наполнителями используют для герметизации электрооборудования, изготовления отливок, моделей, полов в производственных помещениях, посадочных дорожек на аэродромах и т. д. В. Гельперина

6П47. **Динамические механические свойства эпоксидных смол.** Kaelble D. H. The dynamic mechanical properties of epoxy resins. «SPE Journal», 1959, 15, № 12, 1071—1077 (англ.).—Рассмотрены результаты исследования динамич. механич. свойств эпоксидных смол в стеклообразном и переходном состояниях на приборе Максвелла в широком интервале частот. В. Лапшин

6П48. **Механизм реакции конденсации фенолоспиртов.** Kawabe Hiroshi. «Рикагаку кэнкюсё хококу, Repts Inst. Phys. and Chem. Res.», 1959, 35, № 6, 429—433 (японск.).—Исследована р-ция конденсации фенолоспиртов, полученных в нейтр., щел. и кислой средах, напр. при взаимодействии 90 *г* $C_6H_5OH$ со 180 *г* 34,8%-ного формалина в присутствии 50 *г* NaOH и 200 *г* $H_2O$. На основании эксперим. и литературных данных изложены некоторые вопросы кинетики и механизма р-ции конденсации фенолоспиртов. В. Иоффе

6П49. **Полиэфирные олигомеры и их производные.** Хасимото Сидзунобу. «Кагаку, Chemistry (Japan)», 1959, 14, № 12, 1036—1039 (японск.).—С помощью рентгеноструктурного анализа, а также по спектру поглощения в ИК-области изучали образование олигомеров (ОМ) при синтезе полиэтиленгликольтерефталата (I) и полиуретанов. В зависимости от концевых групп, ОМ I можно разделить на 3 вида: диольные (содержащие две ОН-группы), карбоксильные (содержащие две СООН-группы) и смешанные (содержащие одну ОН-группу и одну СООН-группу). Т-ра плавления I зависит от числа мономерных звеньев в основной цепи ОМ. Так диольные ОМ I при наличии в основной цепи одного мономерного звена имеют т. пл. 109°, двух звеньев 170°, трех 200°, четырех 220°. Т-ра плавления карбоксильных ОМ составляет при наличии одного мономерного звена >360, двух звеньев 281°, трех 270°; т-ры плавления смешанных ОМ соответственно равны 175, 230 и 254°. ОМ I, содержащие концевые бензильные и карбонильные группы, имеют при наличии одного мономерного звена в основной цепи т. пл. 141°, двух звеньев 176°, трех 202°, четырех 220°, пяти 235°. Описан синтез ОМ различного типа, а также приведена краткая характеристика ОМ полиуретанового типа. В. Иоффе

6П50. **Обратимость гелей алкидных смол, модифицированных жирными кислотами путем их этерификации.** Grigorescu A. Reversibilitatea prin reesterificare a gelurilor de alchidali modificaţi cu acizi graşi. «Rev. chim. (RPR)», 1960, 11, № 6, 329—332 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Показана возможность перевода в растворимое состояние гелей алкидных смол на примере двух выпускаемых румынской пром-стью видов смол — «ромалкид 150» (I) с 48% жирных к-т и «ромалкид RD 65» с 60% дегидратированного касторового масла с помощью жирных к-т и моноглицеридов к-т. Примеры рецептур (в вес. ч.): I 20,0, моноглицерид 12, масло 7,6, фталевый ангидрид 2,75, 94%-ный глицерин 0,25; другая рецептура: I 400, масло 133, фталевый ангидрид 54, глицерин 58, жирная к-та 200. Л. Песин

6П51. **Синтез и области применения силиконов.** Freeman G. G. Einführung in die Chemie und Anwendungsgebiete der Silicone. «Kunststoffe-Plast», 1960, 7, № 2, 139—147; «Chem. Rundschau», 1960, 13, № 16, 405—408 (нем.).—Обзор способов получения мономерных кремнийорганич. соединений и полимеров на их основе. Описаны методы переработки и области применения силиконов. Л. Носова

6П52. **Обработка поверхностей силиконами.** Krauß W. Oberflächenbehandlung durch Silicone. (Eigenschaften und Anwendungen). «Ind.-Anz.», 1960, 82, № 73, 1231—1233 (нем.).—Силиконовые смолы и жидкости как таковые, а также в смеси с пигментами или модифицированные другими смолами могут быть применены в качестве лаков для покрытия поверхности изделий, эксплуатируемых при т-рах до 230°: форм для выпечки хлеба, электронагревателей, паропроводов высокого давления, плит и печей и т. д. Смешивая силиконы со спец. наполнителями (Zn, Al, графит, слюда и др.), увеличивают их температуростойкость до 500—600°, что позволяет применять их в качестве покрытий для выхлопных труб, вращающихся печей, огнезащитных дверей, деталей моторов и др. Силиконовые смолы в виде лаков, масел или жиров применяются как смазочные средства в хлебопекарной пром-сти, для смазки форм в пром-сти пластмасс и резиновой пром-сти, для выпарных аппаратов и сушильных валков. Пористые строительные материалы, пропитанные силиконовыми маслами, приобретают гидрофобные свойства и погодоустойчивость. Л. Носова

6П53. **Особенности текучести термопластов.** Ryder L. B., Sr. Significant flow properties of thermoplastics. «Plast. Technol.», 1960, 6, № 2, 35—39 (англ.).—Исследована зависимость вязкости от скорости сдвига и т-ры для ацетилцеллюлозного и пропионатцеллюлозного этролов и полиэтилена низкого давления. Исследования проводили на экструзионном пластомере, с помощью которого замеряли скорость истечения (в *г/сек*) при различных условиях проведения опыта (диаметр сопла, давление и т-ра). Найдено, что вязкость ацетилцеллюлозы при всех т-рах быстро снижается с увеличением скорости сдвига. При скоростях сдвига $>800$ $сек^{-1}$ материал совершенно нечувствителен к изменениям скорости сдвига; при повышении т-ры полимера его вязкость зависит от скорости сдвига в меньшей степени. Подчеркивается, что стандартные испытания текучести термопластов обычно недостаточны для предсказания поведения материала при условиях его переработки. М. Гурарий

6П54. **О пластмассах, содержащих неорганические компоненты.** Waeser Bruno. Kunststoffe mit neuen anorganischen Bestandteilen. «Kunststoff-Rundschau» 1960, 7, № 3, 121—126 (нем.).—Подробный обзор новейших достижений в области пластмасс и каучуков, содержащих неорганич. компоненты в виде порошкообразных и волокнистых наполнителей, пигментов, стабилизаторов, поверхностноактивных в-в типа Aerosil (высокодисперсная двуокись кремния), OMYA (спец. образом обработанный карбонат кальция) и других; металлич. и металлорганич. катализаторов. Описаны также полимеры, содержащие в макромолекулах атомы хлора, фтора, азота, серы, бора, фосфора, кремния, алюминия, магния, титана, хрома, вольфрама, железа, марганца, никеля и т. д., в частности, полимеры с внутрикомплексными группировками. Освещена роль неорганич. компонентов, входящих в состав некоторых пластмасс и каучуков (влияние на электро- и теплопроводность, термостойкость, механич. и другие свойства). Библ. 52 назв. Л. Седов

6П55. **Приготовление и применение пресскомпозиций на основе полиэфиров.** Schick Jacques. Préparation et utilisation des compounds de moulage à base de polyesters. «Pensez-plast.», 1960, 7, № 198-199, 14—16, 42 (франц.).—Пресскомпозиции на основе полиэфирных смол отличаются низкой стоимостью и дают возможность изготовлять сложные детали. Одну из таких

композиций приготовляли, смешивая в течение 20—25 мин. в смесителе (в вес.%) полиэфирные смолы Stratyl A 29 и A 28 по 18,5 каждой, стекловолокно (12,5 *мм*) 18,5, сыпучий наполнитель (карбонат кальция или силикат алюминия) 44,5 и катализатор (перекись бензоила) 1—2. Композицию прессуют при 20—100 *кГ/см²* и т-ре 100—150°. Время прессования зависит от т-ры прессования и толщины изделия и изменяется от 30 сек. до 5 мин. Чтобы изделие хорошо извлекалось из формы, ее следует смазывать силиконами или хромировать; можно также вводить в композицию стеараты. Приведены данные по усадке, уд. весу, прочности при растяжении, сжатии и изгибе, водопоглощению и диэлектрич. свойствам материала. Пресскомпозиции на основе полиэфирных смол можно применять для изготовления сложных деталей (напр. ротор вентилятора, изоляторы и т. д.).
В. Толстогузов

6П56. **Пластики на основе бумаги.** Piper V. R. Formable paper-plastics. «Mod. Packaging», 1960, **33**, № 7, 212, 214, 306, 308 (англ.).—Новый дешевый вид пластич. материала (ПМ) изготовляют из крепированной в поперечном направлении крафт-бумаги, на которую наносят (напр., методом экструзии) слой синтетич. смолы, содержащий те или иные наполнители, пигменты и т. д. Полученный ПМ термопластичен и пригоден для изготовления различных изделий методом прессования, а также в качестве изящного упаковочного материала. Растяжение ПМ составляет 60—65% во всех направлениях. Для покрытия бумаги можно применять полистирол, полиэтилен, полиэфирные смолы, сополимеры бутадиена с акрилонитрилом и стиролом. Толщина ПМ на основе бумаги колеблется в пределах 0,25—6,3 *мм*. Весовое соотношение бумаги и смолы находится в пределах от 2,5 : 1 до 6,7 : 1. А. З.

6П57. **Свойства, методы переработки и области применения армированных пластиков.** Hagedorn Max. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendungsgebiete verstärkter Kunststoffe. «Kunststoffe», 1960, **50**, № 3, 168—173, 3, 4 (нем.; рез. англ., франц., исп.)—Изложение некоторых сообщений на технич. конференции British Plastics Federation по армированным пластикам (октябрь 1958 г.), в частности, сообщений о повышении разрывной прочности стеклянного волокна после выдержки его в воде при 90°; о зависимости свойств стеклопластиков (СП) от плотности основы и утка стеклоткани, числа волокон в нити, степени крутки, типа переплетения и вида замасливателя; об ускоренном старении СП под действием УФ-лучей, влаги и переменных т-р; о влиянии водн. среды при 25 и 100° на прочность СП при изгибе; о ползучести и усталостной прочности СП; о переработке СП (прессование полиэфирных «премиксов» и предварительно пропитанных смолой тканей, напыление); о некоторых областях применения СП (контейнеры, спасательные лодки, плоский и рифленый листовой материал, автомобильные кузова, формы и инструменты). Л. Седов

6П58. **К вопросу о массовом производстве изделий из полиэфирных стеклопластиков. Смола «Polyleit», предназначенная для предварительной пропитки стеклотканей, ее применение и рациональная переработка.** Laue E. W. Zur Massenproduktion von Polyester-Formteilen. «Polyleit» — Vorimprägnierharze und ihre Anwendung in der Praxis-Rationellere Verarbeitung. «Plastverarbeiter», 1960, **11**, № 3, 115—120 (нем.).—Фирмой Reichhold Chemie AG разработаны полиэфирные смолы (ПС) «Polyleit PE 177 и PE 290», предназначенные для предварительной пропитки стеклоткани (СТ). ПС представляют собой 75%-ные р-ры полиэфиров в ацетоне; они содержат перекисный инициатор и сохраняют жизнеспособность в течение 6 месяцев (минимум) при хранении в прохладном помещении в отсутствие солнечного света. Для пропитки СТ весом 200—400 *г/м²* ПС разбавляют ацетоном до 60%-ной конц-ии, а в случае более тяжелых СТ — до 45%-ной конц-ии с целью достижения оптимального содержания ПС в стеклопластике (СП) (~20 вес. %) и максим. прочности готового изделия. Рекомендуют использовать СТ из бесщел. волокна с малой круткой. Пропитку осуществляют в ванне; после отжима избыточного кол-ва ПС материал сушат при 70—80° в тоннельной сушилке. При толщине пропитанного материала 0,5—1 *мм* и длине сушилки ~1 *м* скорость движения материала должна составлять 12—15 *см/мин*. Повышение т-ры до 80° может вызвать распад перекиси и желатинизацию смолы. После охлаждения пропитанной СТ ее разрезают, собирают в «пакеты» и прессуют на гидравлич. прессах с верхней подачей и автоматич. или полуавтоматич. программным управлением. Материал легко формуется при нагревании (ПС имеет т. пл. ~50°); прессование производят при 150° и уд. давл. 20—30 *кГ/см²*; для изделий толщиной <5 *мм* время выдержки под прессом 5 мин., толщиной 5—10 *мм* — 10—15 мин. Для облегчения съема изделий используют восковые и парафиновые смазки; с той же целью целесообразно поддерживать разницу т-р пуансона и матрицы порядка 5° и пользоваться формами с конусностью вертикальных стенок 2—5°. Превышение оптимальной т-ры прессования может вызвать деструкцию ПС и возникновение внутренних напряжений в изделии. Полученные при оптимальных условиях СП имеют высокую механич. прочность (предел прочности при растяжении СП на основе «PE 177» 2288, на основе «PE 290» 3051 *кГ/см²*; соответственно предел прочности при изгибе 2250 и 2892 *кГ/см²* и при сжатии 5000 *кГ/см²*), высокую теплостойкость по ASTM (соответственно >200 и >250°), удовлетворительные электроизоляционные свойства (пробивное напряжение 176 и 248 *кв/см*, диэлектрич. проницаемость при 800 *гц* 4,30 и 4,35) и хорошую стойкость к действию воды, разб. к-т, стирольных р-ров, солей, бензина, жиров и минер. масел. СП предназначены для изготовления деталей автомобильных корпусов и самолетов, малых судов, холодильников, ванн, профильных изделий и т. д. Л. Седов

6П59. **Исследование усталостной прочности стеклопластика на основе полиэфирной смолы и стеклянного мата в интервале т-р от 30 до —30°.** Shimamura Shoji. «Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater.», 1959, 8, № 74, 868—872 (японск.; рез. англ.).—Предел усталости при изгибе возрастает при отрицательных т-рах. Соотношение между пределом усталости и т-рой может быть выражено эмпирич. ур-нием $S_f = kT^{-q}$, где $S_f$ — предел усталости при определенном числе циклов до разрушения (*кГ/мм²*), *T* — абс. т-ра окружающей среды, *k* и *g* — константы. Из резюме авторов

6П60. **Листовая сталь, покрытая пластиком.** Carlisle S. S. Plastic coated steel. «New Scientist», 1960, 7, № 171, 471—474 (англ.).—В последние годы развивается новое направление в области создания материалов, в которых используются преимущества листовой стали и пластич. масс. Процесс получения таких материалов заключается в том, что стальной лист очищают, подвергают спец. обработке и затем наносят на него слой клея толщиной ~0,05—0,07 *мм*; после удаления р-рителя лист нагревают в течение одной или нескольких минут до той или иной т-ры (максимум 200°), характерной для каждого типа клея. Затем на стальной лист наносят при помощи валков поливинилхлоридную пленку. Различные фирмы выпускают такие материалы под марками «Marvinol», «Sullvyne», «Stelvetite» (отличаются, главным образом, составом клея). Основное требование к качеству склейки заключается в том, чтобы при любых деформациях листов не происходило отслаивания пленки; это требование в ряде случаев должно соблюдаться и при повышенных т-рах. Указанным требованиям отвечают смеси некоторых термопластич. и термореактивных

клеев. Описаны методы испытания клеев и процесс прокатки листов. М. Гурарий

**6П61. Новейшие достижения в области жестких пенополиуретанов.** LeBras L. R. Recent developments in rigid urethane foams. «SPE Journal», 1960, 16, № 4, 420—422 (англ.).—Краткий обзор. Применение трифторхлорметана вместо $CO_2$ для вспенивания полиуретанов (ПУ) дает материалы с очень низкой теплопроводностью (0,1364 *кал/см·час·град* при плотности 0,0336 *г/см²* по сравнению с 0,31 *кал/см·час·град* при плотности 0,0398 *г/см²* для ПУ, вспененного $CO_2$) и высокой устойчивостью к старению (0,194 *кал/см·час·град* после 250 дней при 66° и 0,145 *кал/см·час·град* после 1 года при 20°). Приведены также свойства ПУ, вспениваемого в конструкциях, и ПУ на основе простых полиэфиров. В. Г.

**6П62. Применение оловоорганических соединений в одностадийном процессе получения полиуретановых пенопластов из простых полиэфиров.** Mack Gerry P. One-shot urethane foams of polyethers — new use for versatile organo-tins. «Chem. Process. (USA)», 1960, 23, № 4, 30—32, 34—35 (англ.).—Оловоорганические соединения (ОС) являются наиболее активными катализаторами отверждения полиуретанов на основе простых полиэфиров, что позволяет получать пенопласт в одну стадию. Каталитич. активность ОС снижается в ряду: $R_2SnX_2 > R_2SnO > R_2SnX > R_3SnX > RSnOOH > R_4Sn$ ($R = CH_3$, $C_4H_9$ или $C_6H_5$). Если принять относительную активность (ОА) полиуретана, не содержащего катализатора, за 1, то ОА при добавлении 1 мол. % различных катализаторов составит: для N-метилморфолина 4, триэтиламина 8, триэтилендиамина 120, тетрафенилолова 9, ацетата три-*н*-бутилолова 31 000, диацетата ди-*н*-бутилолова 35 000, дилаурата ди-*н*-бутилолова 57 000, дитиолаурата ди-*н*-бутилолова 71 000, $(CH_3)_2SnCl_2$ 78 000. ОА увеличивается еще в 2—5 раз при добавлении третичных аминов. Рекомендуемый состав композиции (в вес. %): полиэфир 100, толуилендиизоцианат 38, силиконовое масло 0,5, триэтилендиамин 0,075, N-метилморфолин 0,2, ди-2-этилгексоат дибутилолова 0,2, вода 2,9. ОС вызывают сильное окисление полиуретана при т-рах >100°, поэтому их кол-во должно быть минимальным. В качестве антиоксидантов применяют полифенолы. В. Гельперина

**6П63. Газонаполненная теплоизоляция. Газы с высоким молекулярным весом и пористый полиуретан.** Hocking C. S. Gas filled thermal insulation. High molecular weight gases and cellular polyurethane. «Kyltekn. tidskr.», 1960, 19, № 2, 21—23 (англ.).—Теплоизоляция из пенополиуретана, поры которого заполнены $CF_3Cl$, обладает очень низкой теплопроводностью ($\lambda = 0{,}015$ *ккал/м²·час·град*), высокой газонепроницаемостью и стабильностью и значительно превосходит по качеству все существующие виды теплоизоляции, в том числе и пенополистирол, заполненный $CF_3Cl$. Миним. теплопроводность имеет пенопласт с плотностью 40—50 *кг/м³*. В. Гельперина

**6П64. Литье под давлением полиэтилена высокой плотности. Часть 1. Принципы конструирования форм. Часть 2. Техника литья.** Briers D. G., Burgess D. The injection moulding of high density polythene. Part 1. Principles of mould design. Part 2. Moulding techniques. Brit. Plast., 1960, 33, № 3, 100—103; № 4, 154—158 (англ.).—*1.* Для получения изделий из полиэтилена (I) высокой плотности с миним. внутренними напряжениями, хорошей поверхностью и без искривлений, при конструировании форм необходимо обеспечить точную регулировку т-ры формы. С целью предотвращения быстрого охлаждения I предусматривают подачу холодной воды в зону литника и теплой — в зону, наиболее удаленную от литника. Литники должны быть круглого сечения с диаметром несколько бо́льшим, чем при литье полистирола. Большую роль при искривлении деталей играет место расположения литника, так как усадка I больше в направлении течения и меньше в перпендикулярном направлении. Для больших плоских деталей применяют многовпускной литник, с помощью которого создают «уравновешенное» течение материала. Усадка I зависит от скорости охлаждения; в связи с этим толстостенные детали дают бо́льшую усадку, чем тонкие. Наибольшее влияние на усадку I имеет т-ра формы.

*2.* Для лучшей стабильности размеров и получения хорошей поверхности деталей рекомендуется применение высоких т-р цилиндра. При показателе индекса расплава 5,0 т-ра литья 200—250°, при индексе 1,5 т-ра 240—280°. Ударопрочность изделий из I выше в том случае, когда при литье используют высокие т-ры цилиндра. Выдержка под давлением должна быть миним. с целью уменьшения внутренних напряжений. Т-ра формы обычно находится в пределах 50—80°. Для I с низким показателем индекса расплава необходимы высокие т-ры формы для получения хорошей поверхности деталей. Повышение ударнопрочности деталей из I достигается путем соответствующей регулировки охлаждения формы, уменьшения времени выдержки под давлением, а также рациональной конструкцией детали в зоне литника. В. Лапшин

**6П65. Явление спиралеобразного течения при экструзии полиэтилена через капилляр.** Matsuda Yoshiro, Marusawa Hiroshi, Hayashi Minoru, Ishii Kiyoshi. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 3, 455—459, A23 (японск.; рез. англ.).—При экструзии расплавов высокомолекулярных соединений через капилляр (КП) у выхода наблюдается явление спиралеобразного течения. Для разработки эффективных способов устранения этого явления исследованы перечисленные ниже факторы, обусловливающие критич. скорость сдвига, при которой течение искажается: форма и размеры входного отверстия КП, его диаметр, т-ра расплава полимера, вес некоторых марок полиэтилена низкого давления, кол-во полимера. М. Гурарий

**6П66. «Эффект входа» и «эффект Баруса».** Arai Teikichi, Aoyama Hiroshi, Suzuki Isao. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 3, 418—427, A21 (японск.; рез. англ.).—Исследована зависимость эффекта изменения объема полимеров при плавлении и выходе из экструдера от скорости сдвига и т-ры при использовании мундштуков разных размеров. М. Гурарий

**6П67. Окисление полиэтилена при экструзии.** Phelps R. C., Kowal R. F. Oxidation in extrusion. «Plast. Technol.», 1960, 6, № 3, 31—33 (англ.).—На окисление полиэтилена при экструзии влияют различные факторы, связанные как с конструкцией машины, так и с режимом экструзии. Конструкция червяка обусловливает кол-во воздуха, захватываемого материалом. Возможность захвата воздуха зависит от коэф. сжатия червяка, его шага и глубины канала в зоне нагнетания, причем наибольшее влияние оказывает коэф. сжатия, который следует принимать равным минимально 3,5 : 1. 75% тепла, требующегося для нагревания полимера при экструзии, следует создавать за счет механич. энергии червяка. В этом случае наблюдается миним. перегрев полиэтилена от внешних нагревателей в цилиндре экструдера. Зазор между цилиндром и червяком должен быть минимальным. В конструкции головок и решеток перед червяком не должно быть «мертвых» зон, где материал может задерживаться и разлагаться. Тщательный контроль т-ры головки и цилиндра позволяет в значительной степени уменьшать окисление полиэтилена. В экструдерах с диаметром червяка 63, 89 и 114 *мм*

целесообразно иметь на цилиндре 4 зоны контроля, а при диаметре червяка >114 *мм* 5 зон контроля. С увеличением степени окисления уменьшается удлинение полиэтилена и увеличивается прочность при растяжении, уменьшается показатель индекса расплава. Миним. окисление полиэтилена достигается при применении в зоне питания инертной среды (напр., азота). В. Лапшин

6П68. **Штамповка отверстий в фенольных слоистых пластиках на основе бумаги.** Hōjō Hidetsune, Kinoshita Kenji. «Сэймицу кикай, J. Soc. Precis. Mech. Japan», 1960, 26, № 5, 262—269 (японск.; рез. англ.).—Рассмотрен способ получения круглых отверстий диам. 32, 6, 3 и 1,5 *мм* в фенольных слоистых пластиках на ударных прессах. При помощи регистрирующего осциллографа изучены возникающие при этом сопротивления срезу и сдвигу, сила удара пуансона и др. Выяснено влияние различных факторов на получение точных отверстий без кромок. Л. Носова

6П69. **Расчет двухмерного неустановившегося температурного поля при контактной термической сварке пленок из термопластов.** Frielingsdorf Hans. Berechnung des zweidimensionalen instationären Temperaturfeldes beim Wärmekontaktsiegeln thermoplastischer Kunststoff-Folien. «Kunststoffe», 1960, 50, № 3, 154—156, 1, 2 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Для исследования прочности соединительных швов, полученных при сварке пленок (ПЛ) с помощью нагретых плит, необходимо знать, как распределяется т-ра по всей площади ПЛ в процессе их соединения. Приведен математич. метод, позволяющий с достаточной точностью рассчитать т-ру ПЛ в любой точке прогреваемой и прилегающей к ней поверхности через любой промежуток времени после начала разогрева (контактирования). Показано, что расчет может быть произведен с помощью электронной счетной машины с программным управлением. Приведены результаты расчета температурного поля при контактной сварке двух ПЛ из полиэтилена толщиной 0,1 *мм* и представлена модель распределения т-р через 0,5 и 1,0 сек. после начала разогрева. И. Беркович

6П70. **Металлизация пластмасс в вакууме.** Bumm H. Metallisieren von Kuststoffen im Hochvakuum. «Techn. Mitt.», 1960, 53, № 3, 111—117 (нем.).—Кратко изложены методы нанесения металлопокрытий на пластмассы: гальванопокрытие на предварительно графитированную поверхность, металлизация распылением, хим. металлизация, катодное распыление в вакууме и испарение в вакууме. Подробно рассмотрена методика нанесения металлопокрытий испарением в вакууме. Описаны физ. основы, аппаратура, применяемая для создания металлопокрытий, измерительные приборы и т. д. При вакууме $10^{-4}$ *мм* рт. ст. можно металлизировать пластмассы, металлы, стекло и керамику. Для защиты от истирания и коррозионного воздействия рекомендуется покрывать металлизированный слой лаком. В. Кащеев

6П71. **Скользящий разряд как возможная причина взрывов.** Richter E.-F., Knittel W. Der Kriechstrom als mögliche Ursache von Explosionen. Kunststoffe, 1960, 50, № 5, 267—276, 1, 2 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Кратко описаны стандартизованные методы определения стойкости твердых диэлектриков (Д) к действию скользящего разряда (поверхностная проводимость). По отношению к поверхностной проводимости все твердые Д подразделены на 4 группы. Приведены осциллограммы разрядов, наблюдаемых на поверхности фенопластов и политетрафторэтилена. Рассмотрены вопросы защиты обслуживающего персонала от действия разрядов и защиты от взрывов (во взрывоопасных помещениях). Описаны результаты исследования воспламеняемости толуол-воздушной смеси под действием скользящих разрядов на твердых Д. Исследование большого числа Д показало несоответствие между результатами стандартных испытаний Д к действию скользящих разрядов и способностью последних вызывать воспламенение толуол-воздушной смеси. Н. Беркович

6П72. **Влияние химической среды на полимерные изоляционные покрытия проводов и кабелей.** Watanabe Shigetaka, Kawawada Shichiro, «Хитати хёрон, Hitachi hyoron», 1959, спец. вып. № 31, 50—57 (японск.).—Изучено влияние неорганич. соединений, органич. р-рителей и масел на полимерные изоляционные покрытия (ПК) проводов и кабелей. Установлено, что под влиянием некоторых неорганич. соединений происходит изменение хим. свойств ПК, главным образом в результате окисления, причем диэлектрич. свойства ПК резко ухудшаются. В среде органич. р-рителей и масел ухудшение физ. и мех. свойств ПК происходит главным образом под влиянием набухания. Приведены физ.-мех., электрич. и другие свойства, а также данные о влиянии неорганич. соединений (к-ты, щелочи), органич. р-рителей и масел на ПЛ из полиэтилена, нитрильного каучука, бутилкаучука, неопрена, фторкаучука, поливинилхлорида, фторопластов и др. В. Иоффе

6П73. **Применение химически сшитого полиэтилена для проводов и кабелей.** Suba Michael M., Imhof L. G., Tarbox A. E., Crimi F. J. Chemically cross-linked polyethylene for wire and cable. (Progress report). «Wire and Wire Prod.», 1960, 35, № 2, 195—197, 246 (англ.).—Для повышения стабильности размеров, стойкости к растрескиванию, механич. прочности и стойкости к р-рителям полиэтилена (I), применяемого для изоляции и защитных оболочек проводов и кабелей, разработан способ сшивания I под действием органич. перекисей, напр. перекиси дикумила. Для сшивания особенно пригоден I низкого давления, имеющий значительное кол-во боковых цепей с лабильными атомами водорода при третичном С, при удалении которых под действием свободных радикалов образуются связи между макромолекулами I. I высокой плотности из-за малой разветвленности менее пригоден для сшивания. Определяли зависимость механич. прочности, удлинения, уд. веса, морозостойкости, растворимости и набухаемости в толуоле образцов сшитого I (без наполнителя и наполненного сажей) от кол-ва сшивающего агента. Введение сажи значительно ухудшает электрич. свойства I, но придает высокую стойкость к УФ-лучам и повышенную стойкость к озону. С. Шишкин

6П74. **Применение «сшитого» полиэтилена, наполненного сажей, в производстве проводов и кабелей.** Boonstra B. B. S. T., Bluestein Allen C. Carbon black loaded, cross-linked polyethylene in wire and cable. «Rubber Age», 1959, 86, № 3, 450—459 (англ.).—Полиэтилен, наполненный сажей и «сшитый» с помощью перекиси дикумила при 175—200°, имеет высокую стойкость к действию УФ-лучей и к растрескиванию, малые ползучесть и усадку и хорошую водостойкость. Варьируя кол-ва сажи в полимере, можно в широких пределах изменять его электрич. и механич. свойства, напр. получать материалы от полупроводящих до изоляционных с низкими диэлектрич. потерями. Сопоставлены свойства «сшитого» полиэтилена, полиэтилена низкого и высокого давления, пливинилхлорида и неопрена. С. Шишкин

6П75. **Радиационное облучение полиэтилена и применение облученного материала для изготовления изоляции кабелей и проводов.** Kawawata Shichiro, Tsunematsu Koshiro, Umei Jun, Kikkawa Michio. «Хитати хёрон, Hitachi hyoron», 1959, 41, № 12, 1645—1651 (японск.).—Различные виды полиэтилена (I) (высокого давления с плотностью 0,923, низкого давления с плотностью 0,935, полученного по методу фирмы «Филлипс», и с плотностью 0,947, по-

лученного по методу Циглера) и сополимеры этилена с плотностью 0,945 подвергали радиационному облучению (РО) с помощью $Co^{60}$. Доза облучения составляла 10 000 *кюри*. Исследовано образование поперечных связей, а также свойства облученного I. Установлено, что РО приводит к интенсивному образованию поперечных связей в I низкого давления, в то время как у I высокого давления и сополимеров этилена этот процесс идет значительно медленнее. Под влиянием РО теплостойкость по Вика I низкой и средней плотности повышалась на $\sim 10°$. На теплостойкость I с высокой плотностью РО не оказывало влияния. В то же время повышалась устойчивость I к ползучести, увеличивалась разрывная прочность (в некоторых случаях вдвое) и снижались показатели по удлинению при разрыве. Результаты исследований показали, что I целесообразно подвергать РО в тех случаях, когда предполагается его использование для изготовления кабельной изоляции и других электроизоляционных покрытий. В. Иоффе

**6П76. Применение кабельных экструзионных композиций «экалит» для изоляции.** Koschek. Anwendung von Ekalit-Kabelspritzmassen in der Vollisolation. «Plaste und Kautschuk», 1960, 7, № 4, 175—176 (нем.).— Разработаны новые рецептуры пластифицированного поливинилхлорида, перерабатываемого экструзией в изоляционные и шланговые оболочки кабелей. Приведены электроизоляционные свойства трех пластикатов: K-30/SP, K-25/SP и K-26. Массы K-30/SP и K-25/SP получены на основе суспензионного поливинилхлорида и содержат соответственно 30 и 25% пластификатора (диоктилфталата); масса K-26 изготовлена на основе эмульсионного полимера и содержит 26% пластификатора. Вследствие отсутствия электролитов и эмульгаторов K-30/SP и K-25/SP имеют лучшие электроизоляционные свойства и меньшую водопоглощаемость. Эти массы рекомендуются для изоляции переносных проводов, ВЧ-кабелей и высококачественных кабельных оболочек, K-26 — для изоляции жил, для изготовления промежуточных и наружных кабельных оболочек. Новые пластикаты могут применяться для изоляции кабелей с напряжением до 10 *кв*. С. Шишкин

**6П77. Усовершенствованные эпоксидные композиции для герметизации электронного оборудования.** Mueller B. H., Harper C. A. An improved epoxyresin system for electronic embedments. «Electr. Manufact.», 1960, 65, № 2, 119—122 (англ.).—Известно, что ангидриды к-т являются отвердителями (ОТ) эпоксидных смол, обеспечивающими возможность получения продуктов с хорошими электрич. и физ. свойствами при высоких т-рах; при т-рах $<0°$ показатели физ. свойств таких продуктов сравнительно невысоки. Применение ангидридов, жидких при $\sim 20°$, позволяет получать компаунды с хорошими физ.-мех. свойствами при высоких и низких т-рах. Для выявления лучшего ОТ был изготовлен ряд композиций, содержащих различные ОТ: пиперидин, хлорэндовый ангидрид, эндометилентетрагидрофталевый ангидрид и аддукт (I) ацетилциклопентадиена и малеинового ангидрида. Определяли стойкость отвержденных продуктов к тепловому удару при т-рах от —65 до 85°, потери в весе при прогреве в течение 1000 час. при 180, 200 и 220°; 2000 час. при 180° и 1300 час. при 220°, уд. объемное сопротивление, электрич. прочность и прочность при изгибе. Испытания показали, что композиции с I являются наилучшими по совокупности показателей. При кол-ве I 83% композиции имеют наибольшую теплостойкость, миним. потери веса при высокой т-ре и высокое объемное сопротивление, при содержании I 25% — высокую стойкость к тепловому удару и меньшую стоимость. Применение I имеет существенно технологич. преимущества: жизнеспособность композиции с ОТ и промотором при 70° составляет до 90 мин.; без промотора смесь не желатинизируется при этой т-ре 4—6 недель. Т-ра отверждения может меняться в широких пределах. Низкая экзотермичность процесса отверждения достигается при т-ре 55°; при этом отверждение длится 12—16 час.; при 90° процесс можно сократить до 4 час. Отвержденный материал имеет гладкую стеклообразную поверхность. С. Шишкин

**6П78. Материалы, устойчивые к высоким температурам.** Megson N. J. L. High-temperature-resistant materials. «Plast. Inst. Trans. and J.», 1960, 28, № 75, 125—129. Discuss., 129—131 (англ.).—Обзор. Рассмотрены связь между хим. составом, структурой и теплостойкостью полимеров (ПМ), различные методы определения теплостойкости, применение различных ПМ в качестве теплостойких материалов, перспективы в области синтеза органич. и неорганич. ПМ с высокой теплостойкостью. Основным требованием, предъявляемым современной авиацией к теплостойким материалам, является длительное сохранение свойств в интервале от —60 до 270°. Автор считает наиболее перспективными теплостойкими материалами ПМ с гетероорганическими и неорганическими цепями молекул. В. Гельперина

**6П79. Пластмассы в ракетостроении.** Grensemann Manfred G. Kunststoffe im Flugkörperbau. «Flugkörper», 1960, 2, № 8, 236—242 (нем.; рез. англ., франц.).—Широкое применение в ракетостроении находят термостойкие армированные материалы. При этом в качестве связующих применяют полимеры фенилсиланов, теплостойкость которых выше теплостойкости фенольных смол на 95°; эпоксидно-новолачные смолы; диэпоксиды на основе производных циклогексана и др. В качестве термостойких армирующих материалов применяют «Refrasil» — волокно из силикатного стекла, содержащего 96—99% $SiO_2$; волокно из кварцевого стекла, асбест и недавно разработанный в США стекловолокнистый наполнитель, содержащий окись бериллия и обладающий более высоким модулем упругости по сравнению с обычным бесщел. стеклянным волокном ($1.27 \cdot 10^6$ *кГ/см²* против $0{,}7 \cdot 10^6$ *кГ/см²*). Указано на применение в космич. ракетах фторопласта, особенно для резервуаров с жидкими горючими (кислород, фтор, водород), прокладок, набивок и т. п., работающих при очень низких т-рах. Обсуждены вопросы применения армированных пластиков в деталях ракет (сопла, корпус двигателя). Приведены данные, иллюстрирующие изменение степени оплавления при т-рах от 2000 до 7000° армированных пластиков на основе фенольной смолы (содержание смолы 27, 41 и 65%) и различных наполнителей («Refrasil», найлон и т. д.), а также данные по поглощению тепла материалами. Приведена сравнительная оценка стойкости различных армирующих материалов к оплавлению. В США разработан стеклопластик Astrolit на основе волокна «Refrasil» и термостойкого связующего, применяемый для изготовления деталей корпуса ракетного двигателя. Подчеркивается влияние расположения армирующих волокон в изделии на его качество: волокна в изделии следует располагать под некоторым углом (от 20 до 90°) к газовому потоку. Приведены иллюстрации расположения волокон в изделии, устройства ракетного сопла и внешнего вида сопел после кратковременного испытания при 2600 и 3000°. И. Беркович

**6П80. Применение армированных пластиков в ракетах и управляемых снарядах.** Mobilia J. J., Rosato D. V. Reinforced plastics in missiles and rockets, «SPE Journal», 1960, 16, № 8, 949—952 (англ.).—Армированные пластики применяют для изоляции корпусов ракет и управляемых снарядов, в качестве конструкционных деталей, рефлекторов, диэлектриков, прокладок и т. д., работающих при различных условиях и отличающихся высокой теплостойкостью, хим.

стойкостью, прочностью и малым уд. весом. Кратко перечислены методы получения изделий из армированных пластиков. Наибольшее распространение получили стеклопластики на основе фенольных, кремнийорганич., эпоксидных, полиэфирных и других смол. Новые работы по применению керамики и смол, содержащих неорганич. компоненты в качестве связующих, позволили значительно повысить температуростойкость композиций. Разработано стекловолокно с большой жесткостью и прочностью и модулем упругости $1,4 \cdot 10^5$ *кГ/см²*. Широкое применение находят и другие волокна, напр. на основе асбеста, бесщелочного и кварцевого стекла, найлона и графита. В некоторых случаях применяют даже целлюлозные волокна. Выяснено, что некоторые наполнители нетканой структуры типа войлока увеличивают прочность композиции в 3 раза по сравнению с теми же наполнителями тканой структуры. В последнее время в армированных пластиках нашли применение борсодержащие соединения, полиоксиметилен, хлорированные полиэфиры, акриловые смолы, полиэтилен и др. Л. Носова

6П81. **Применение пенопластов в качестве изоляционного материала в холодильной технике.** Stasthy F. Zur Verwendung von Schaumkunststoffen, insbesondere aus STYROPOR, als Kälteisoliermaterial. «Kältetechnik», 1960, 12, № 3, 75—80 (нем.; рез. англ., франц.).—Приведены свойства нескольких марок пенопластов на основе полистирола («стиропор»), полиэтилена и полиуретанов. Дан краткий обзор областей применения пенопластов, главным образом пенополистирола, в качестве изоляционного материала в различных отраслях холодильной техники: изоляция холодильников и холодильных установок, вагонов-ледников, судо-рефрижераторов, емкостей и др. Отмечено применение в строительном деле (перегородки, потолки) цементных р-ров с добавкой в них измельченного «стиропора». Приведены свойства этого материала в зависимости от соотношения исходных компонентов. Библ. 24 назв. И. Беркович

6П82. **Упаковочные пленки из пластиков.** Swift G. Packaging films reviewed. «Plastics», 1960, 25, № 271, 174—176, 195, 197 (англ.; рез. нем., франц.).—Кратко рассмотрены виды полимерных упаковочных пленок (пленки из полиэтилена низкой, средней и высокой плотности, полипропилена, обычного и ударопрочного полистирола, поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, хлоркаучука и др.); их основные характеристики (уд. вес, прочность при растяжении, удлинение, уд. теплоемкость, т-ра размягчения, водопоглощение, газопроницаемость, прозрачность, окрашиваемость, стойкость к воздействию солнечного света, к-т, щелочей, органич. р-рителей и др.); методы их получения (экструзия, каландрование, литье из р-ра); важнейшие области применения (упаковка продуктов питания, одежды, медикаментов и т. д.). Т. Ренард

6П83. **О применении полимеров в практике естественно-научных музеев. Части 1, 2.** Lérissel André. Quelques aspects des apports de la chimie de synthèse à la muséologie scientifique moderne. 1-e part. 2me part. «Inform. scient.», 1960, 15, № 1, 14—28; № 2, 62—67 (франц.).—Рассмотрены вопросы применения пластмасс для консервации и изготовления музейных экспонатов животного и растительного происхождения. Описана технология предварительной обработки различных образцов и заливки их смолами для консервации. С. Иофе

6П84. **Применение высокомолекулярных комплексных соединений в качестве анионообменных смол.** Nonogaki Saburo. «Хитати хёрон, Hitachi hyoron», 1959, 41, № 6, 842—845 (японск.).—Исследовали возможность получения анионообменных смол на основе комплексных соединений, полученных из высокомолекулярных аминов (ВА) и солей металлов. ВА получали, напр., путем конденсации при высоких т-рах полиэтиленимина и дихлорэтана. При взаимодействии продукта конденсации и водн. р-ра сульфата меди получали соответствующий комплекс, который применяли в качестве сильноосновной анионообменной смолы. Были приготовлены также комплексы на основе ВА и солей кобальта. В этом случае в качестве ВА применяли 1,4-*бис*-(2-аминоэтиламинометил)-бензол. Установлено, что получаемые высокомолекулярные комплексные соединения являются весьма эффективными сильноосновными анионитами. В. Иоффе

6П85. **Синтетические иониты. Часть V. Синтез карбоксилсодержащего катионита из салициловой кислоты.** Rabek Tadeusz I., Zieliński Witold. Syntetyczne wymieniacze jonowe. V. Synteza kationitu karboksylowego z kwasu salicylowego. «Zeszyty nauk. Politechn. wroclawsk», 1959, № 31, 3—10 (польск.; рез. русск., англ.).—Карбоксилсодержащий катионит получают в 2 стадии поликонденсацией салициловой к-ты и $CH_2O$ с добавкой фенола. Смесь 0,5 моля к-ты, 1 моля $CH_2O$ и 0,006 моля HCl (к-ты) нагревают в течение 2 час. при 98—100°, охлаждают до 40—50°, осторожно нейтрализуют 40%-ным р-ром NaOH и подщелачивают до pH 9,6—10, добавляют 0,35 моля фенола и 0,5 моля $CH_2O$ и нагревают при 99—100° до образования геля (45—90 мин.). Гель разрезают на крупные куски, сушат в течение ~5 час. при 100° и затем ~20 час. при 120—150°, после чего измельчают, отсеивают фракцию зерен в 0,4—1 *мм*, промывают ее дистил. водой, подкисляют разб. HCl, отмывают водой, обрабатывают разб. NaOH, вновь промывают водой и сушат на воздухе. Полученный катионит имеет насыпной вес 0,605 *кг/л*, статич. обменную емкость по отношению к 1 н. р-ру NaOH 4,22 *мгэкв/г* и к 1 н. р-ру $CH_3COONa$ 2,14 *мгэкв/г*, зольность (для Н-формы) 0,003%. Приведены кривые скорости ионного обмена и зависимости степени набухания от температуры сушки. Часть III см. РЖХим, 1959, № 20, 73206. А. Мышкин

6П86. **Синтетические иониты. Часть VI. Синтез карбоксилсодержащего катионита из *п*-оксибензойной кислоты.** Rabek Tadeusz I., Schwartz Kazimierz. (Syntetyczne wymieniacze jonowe. VI. Synteza kationitu karboksylowego z kwasu p-hydroksybenzoesowego. «Zeszyty nauk. Politechn. wroslawsk.», 1959, № 31, 11—14 (польск.; рез. русск., англ.).—Карбоксилсодержащий катионит получают в 2 стадии поликонденсацией *п*-оксибензойной к-ты и фенола с $CH_2O$. Смесь 1 моля к-ты, 2 молей 30%-ного $CH_2O$ и 0,01 моля HCl (уд. в. 1,19) кипятят в течение 2 час., охлаждают до ~50°, нейтрализуют 40%-ным NaOH и доводят pH до 9,6—10; добавляют 0,7 моля фенола и 1 моль 30%-ного $CH_2O$ и кипятят до образования геля (20—35 мин.), который затем сушат 10—15 час. при 110—115° и измельчают. Полученный катионит имеет обменную емкость по отношению к 1 н. NaOH 3,52 *мгэкв/г* и к 1 н. $CH_3COONa$ 1,04 *мгэкв/г* (описаны методы определения), набухаемость 20%. Часть V см. РЖХим, 1961, 6П85. А. Мышкин

6П87. **Новые клеи и связующие.** Кирияма Сигэру. «Сэттяку, Adhesion and Adhesives», 1959, 3, № 4, 181—185 (японск.).—В последние годы были разработаны новые клеевые композиции на основе α-цианэтилакрилата, полиэфирных, эпоксидных и полиуретановых смол. Исследован вопрос об адгезионных свойствах клеевого шва. Кратко рассмотрены особенности клеевых швов при склеивании фенольными и эпоксидными смолами, α-цианэтилакрилатом и диаллилфталатом. В. Иоффе

6П88. **Применение ионизирующей радиации для придания фторуглеродам способности к склеиванию.** Stern Howard S. Ionizing radiation used in making fluorocarbons adhesionable. «Adhesives Age», 1960, 3, № 4, 26—27 (англ.).—Разработан метод придания политетрафторэтилену способности к склеиванию пу-

тем создания на его поверхности под действием радиации привитого сополимера (состав не указан). Сополимеризация идет в атмосфере, не содержащей кислорода. Сконструирована установка для обработки тефлоновой изоляции для проводов. После обработки тефлон хорошо склеивается с силиконовым каучуком холодной вулканизации (склейка выдерживает 24 цикла от —65 до 100°). Этот же метод может быть использован для улучшения склеивания полиамидной, полиэтиленовой и полиэфирной пленок.

В. Гельперина

**6П89. Полисульфидные цементирующие вещества и клеи.** Stevens W. H. Polysulphide cements and adhesives. «Adhesives and Resins», 1960, 8, № 1-2, 11—14 (англ.).—Рассмотрены характеристики и приведены рецептуры полисульфидных цементирующих в-в и клеев. Описано большое число двухкомпонентных клеев на основе полисульфидов (тиоколов) и эпоксидных смол.

В. Лапшин

**6П90. Успехи в области склеивания стекол.** Foulon A. Fortschritte in der Verklebung von Gläsern. «Sprechsaal Keramik, Glas, Email», 1960, 93, № 4, 69—70 (нем.).—Краткая характеристика нового двухкомпонентного клея на основе эпоксидной смолы, предназначенного для склеивания стекла со стеклом, фосфором, пластмассами и другими материалами.

В. Мейтина

**6П91. Влияние растворимых солей на желатинизацию таннииноформальдегидных смол.** Plomley K. F. The effect of soluble salts on the gelation of tannin-formaldehyde. «Austral. J. Appl. Sci.», 1959, 10, № 4, 494—497 (англ.).—Растворимые соли Na, Ba, Ca, Mg, Cd, Mn, Pb, Co, Zn, Cr, Cu, Al, Fe уменьшают время желатинизации таннинoформальдегидных смол. Напр., время желатинизации чистой смолы при 90° и pH 5 составляет 665 сек., а в присутствии добавки $CuSO_4$, $Zn(CH_3COO)_2$, $Mn(CH_3COO)_2$ и $Na(CH_3COO)_2$ в кол-ве 10% от веса таннина — соответственно 117, 160, 296 и 540 сек. Скорость желатинизации зависит от pH и достигает максимума при различных pH в зависимости от природы соли. Добавление 5% $Mn(CH_3COO)_2$ значительно увеличивает прочность склейки древесины таннинoформальдегидным клеем в сухом и мокром состояниях.

В. Гельперина

**6П92. Применение окиси цинка в клеевых композициях.** Baldyga H., Jones H. C. Zinkoxyd in Klebstoffen. «Adhäsion», 1960, 4, № 3, 124—128 (нем.).—ZnO (I) часто используют в качестве существенной составной части клеев на основе каучуков, казеина, казеиномочевиноформальдегидных и эпоксидных смол. Показано, что ZnO повышает когезию и жизнеспособность клеевого шва, нейтрализует кислые продукты распада и улучшает смачивающую способность клеев за счет образования цинковых мыл при взаимодействии со смолами. Описаны способы получения, состав и свойства технич. ZnO. Приведены некоторые рецептуры клеевых композиций, содержащих ZnO, напр. (вес. ч.): креп-каучук 100, канифоль 100, ZnO 100 и гептан 400—600.

Л. Седов

**6П93. Техника непрерывного нанесения клея.** Higgins Dale G. Continuous adhesive application techniques. «Adhesives Age», 1960, 3, № 6, 37—40 (англ.).—Кратко описаны методы и аппаратура для непрерывного нанесения клеящих составов на поверхность пленки, хлопчатобумажной и стеклянной ткани, бумаги и т. п.

В. Гельперина

**6П94. Влияние концевых групп на свойства пластификаторов.** Maesima Tosihisa. «Сикидзай кёкайси, J. Japan Soc. Colour Mater.», 1959, 32, № 9, 351—355 (японск.).—На свойства пластификаторов (ПЛ), применяемых, в частности, для пластификации поливинилхлорида, большое влияние оказывают характер концевых групп и структура ПЛ. Эфиры себациновой к-ты, имеющие линейную структуру, обеспечивают высокие показатели разрывной прочности, удлинения и хорошую совместимость с пластифицируемым полимером. Эфиры фталевого ангидрида способствуют повышению теплостойкости полимера и стойкости к действию р-рителей и характеризуются малой миграцией. Эфиры фосфорной к-ты способствуют негорючести полимера, в то время как показатели разрывной прочности, удлинения, стойкости к действию р-рителей оказываются низкими. Фосфаты плохо совмещаются со многими полимерами. Наличие концевых групп OH, CN, $NO_2$ и CNS обусловливает большие потери веса при нагревании, тогда как в случае групп Cl, $NH_2$ и SH потери веса незначительны. Наличие OH- и $NH_2$-групп ухудшает совместимость ПЛ с полимерами; однако это не относится к себацинатам, которые хорошо совмещаются, независимо от концевых групп. Показатели разрывной прочности и удлинения ухудшаются вне зависимости от концевых групп в следующем ряду: себацинаты — фталаты — фосфаты. ПЛ, содержащие Cl-, CN-, CNS- и SH-группы, повышают огнестойкость полимера, в то время как наличие $NO_2$-групп ухудшает огнестойкость.

В. И.

**6П95. Полимерные пластификаторы.** Solé Nolla G. Plastificantes poliméricos. «Rev. plast.», 1960, 11, № 61, 20—23 (исп.).—Полимерные пластификаторы, выпускаемые пром-стью, представляют собой преимущественно полимеры на основе адипиновой и себациновой к-т (значительно реже янтарной, азелаиновой, фталевой, изосебациновой) и этилен-, пропилен- и бутиленгликоля. В ряде случаев концевые функциональные COOH- и OH-группы этерифицируют соответственно одноатомными спиртами и одноосновными к-тами. В качестве нелетучих пластификаторов, обладающих одновременно и стабилизирующим действием, применяют также эпоксидированные триглицериды ненасыщ. жирных к-т (Т). Так как во влажной атмосфере Т частично переходят в продукты, не совместимые с поливинилхлоридом, и выпотевают из него, обычно используют Т в малой дозировке; в тех случаях, когда требуются бо́льшие добавки Т, одновременно с ними вводят 0,25% MgO. Т используют также в качестве стабилизаторов в сочетании с солями Ba и Cd и со Sn-органич. соединениями.

Л. Песин

**6П96. Пластификаторы на основе тетрагидрофурфурилового спирта.** Brown L. H., Hill J. W. Plasticizers from tetrahydrofurfuryl alcohol. «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 1, 56—58 (англ.).—Синтезированы эфиры тетрагидрофурфурилового спирта (I) и адипиновой, азелаиновой, дигликолевой, фталевой и себациновой к-т взаимодействием I с указанными к-тами в эквимолекулярных кол-вах при 100—130° в присутствии 1% конц. $H_2SO_4$. Образующуюся при этерификации воду отгоняли в виде азеотропа с бензолом. Продукты р-ции перегоняли на колонке Вигро высотой 380 *мм*. Получены также эфир I и жирных к-т таллового масла (при 180—205° в присутствии фосфорной к-ты) и смешанные эфиры I, изооктилового и децилового спирта с теми же к-тами. Определена эффективность некоторых полученных соединений при использовании их в качестве пластификаторов для поливинилхлорида и триацетата целлюлозы. Ди-(тетрагидрофурфурил)себацинат и (тетрагидрофурфурил)-децилсебацинат являются более эффективными пластификаторами, чем ди-(2-этилгексил)фталат. Эфиры I и фталевой, адипиновой, азелаиновой и дигликолевой к-т, а также 1,2,5-триацетоксипентан (получающийся взаимодействием I с уксусным ангидридом) являются лучшими пластификаторами для триацетата целлюлозы, чем дибутилфталат.

В. Гельперина

**6П97. Применение эфиров этиленгликоля в качестве пластификаторов. Сообщение 1.** Maeshima Toshihisa. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1959, 62, № 12, 1842—1845 (японск.).—Изучали возможность

применения эфиров, полученных на основе моно-, ди-, три- и полиэтиленгликоля и левулиновой (I), абиетиновой к-ты и окисленных парафинов, в качестве пластификаторов (ПЛ) для поливинилхлорида. При использовании ПЛ на основе I и гликоля с мол. в. ~400 водостойкость пластиката оказалась низкой, в то время как показатели маслостойкости, стойкости к действию р-рителей, теплостойкости, механич. прочности и удлинению были высокими. При мол. весе ПЛ от 600 до 1000 поливинилхлоридный пластикат не уступал по многим показателям материалу, пластифицированному диоксилфталатом. ПЛ на основе I приготовляли в четырехгорлой колбе с вводным и выводным отверстиями для $CO_2$, снабженной термометром и мешалкой. Гликоль и I загружали в мол. соотношении 1 : 2. Р-цию проводили ~20 час. при 160—170°. Получены эфиры, характеризующиеся следующими показателями: эфиры на основе этиленгликоля — $d_4^{25}$ 1,561, $n^{25}D$ 1,4578, кислотное число 3,1, число омыления 438,3, эфирное число 435,2, мол. в. 260; на основе диэтиленгликоля (аналогичные показатели) — 1,1551, 1,4575, 6,0, 366,4 360,4, 308; на основе триэтиленгликоля — 1,1411, 1,4577, 4,9, 332,9, 32,8, 340; на основе полиэтиленгликоля с мол. в. 600 — 1,1608, 1,4615, 3,6, 139,9, 136,3, 823; на основе полиэтиленгликоля с мол. в. 1000 — 1,1647, 1,4675, 4,2, 99,4, 95,2, 1191. Поскольку эфиры I с мол. в. 600 — 1000 плохо совмещаются с поливинилхлоридом, целесообразно применять эти ПЛ вместе с диоктилфталатом в соотношении 1 : 1. Приведена краткая характеристика свойств ПЛ, полученных из различных гликолей и абиетиновой к-ты, а также окисленных парафинов. Пластифицирующие свойства эфиров двух последних типов весьма близки. В. Иоффе

6П98. **Определение давления паров пластификаторов и их отвод из воздуха.** Mauch H. Bestimmung des Lampfdruckes von Weichmachungsmitteln und Isolierung von Weichmacherdämpfen aus der Luft. «Techn. Mitt. PTT», 1960, 38, № 4, 143—148 (нем.; рез. франц.).— Для определения давления паров пластификаторов (ПЛ) при различных т-рах предложено использовать графич. метод (определение показателей давления паров при обычных т-рах с экстраполяцией на область значений при повышенных т-рах) и новый гравиметрич. метод, основанный на колич. поглощении паров ПЛ активированным углем. Сравнение значений давления паров некоторых ПЛ, определенных гравиметрически, со значениями, найденными графически, показывают их удовлетворительное совпадение. Приводятся описание прибора и методика гравиметрич. определения давления паров ПЛ, которая рекомендуется также для исследования состава атмосферы в помещениях телефонных станций. П. Валецкий

6П99. **Новый стабилизатор для придания погодоустойчивости поливинилхлориду.** Coover H. W., Jr, McConnell R. L., Newland G. C., Tamblyn J. W. A new weathering stabilizer for poly (vinyl chloride) plastic. «Plast. Technol.», 1960, 6, № 8, 45—47, 56 (англ.).—Исследовали влияние различных стабилизаторов на погодоустойчивость поливинилхлорида, пластифицированного диоктилфталатом (100 : 30). Наилучшие результаты по светостойкости (отсутствие потемнения в течение семи лет) показал гексаметилфосфотриамид (I) в кол-ве 2 вес. ч. По стабилизирующему эффекту I значительно превосходит производные 2-оксибензофенона. Для повышения теплостойкости в процессе переработки и старения к композициям, содержащим I, добавляют $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$, лаурат, Ba-Cd, эпоксидные стабилизаторы и др. Оптимальные свойства имеет композиция, содержащая (в вес. ч.) I, 1 эпоксидного стабилизатора «эпон 812» и 1 Sn-органич. соединения. Механизм стабилизирующего действия I точно не установлен, так как I не абсорбирует УФ-лучи и не обладает термостабилизирующими свойствами, несмотря на большое сродство к HCl. Предполагают, что стабилизирующее действие I аналогично действию антирадов, применяемых для защиты пластиков от излучений высоких энергий. В. Гельперин

6П100. **Стабилизаторы на основе эпоксидированных соединений.** Осима Хадзима. «Пурасутикку-су, Japan Plast.», 1960, 11, № 1, 82—89 (японск.).—Для стабилизации поливинилхлорида (I) применяют различные эпоксидированные соединения (ЭС). Установлено, что соединения с длинной цепью, у которых эпоксигруппы (ЭГ) расположены в середине цепи, обладают лучшими пластифицирующими и стабилизирующими свойствами, чем ЭС с короткой цепью, у которых ЭГ являются концевыми. Полимеры винильного типа, содержащие двойные связи (напр., полиакрилаты), плохо совмещаются с ЭС. Установлено также, что ЭС, у которых ЭГ находятся в *транс*-положении, уступают как по пластифицирующим свойствам, так и по морозостойкости ЭС с ЭГ в *цис*-положении. В качестве стабилизаторов применяют различные ЭС, в частности, эпоксидированные эфиры гликолей и пентаэритрита (в кол-ве до 2 вес. ч. на 100 вес. ч. I); ЭС на основе окиси циклогексена, придающие I термостойкость и светостойкость; ЭС типа эпоксициклогексилметилового эфира. Изооктиловый эфир 9,10-эпоксистеариновой к-ты в 5—10 раз повышает светостойкость I. Эфиры 3,4-эпоксициклогексанкарбоновых к-т добавляют к I в кол-ве 3—8 вес. ч. Хорошее стабилизирующее действие (существенное улучшение показателей светостойкости и термостойкости полимера) имеет эфир 3-метил-1,5-пентандиол-*бис*-(3,4-эпоксициклогександиол)-*бис*-3,4-эпоксигексанкарбоновой к-ты. Исследования показали также, что для стабилизации I можно применять эпоксидные смолы типа «Эпикот» 812, 828, 834 и 1009 (в кол-ве ~2 вес. ч. на 100 вес. ч. I). Значительное повышение термостойкости, а также стойкости к действию УФ-лучей может быть достигнуто при использовании эпоксидированных пластификаторов на основе алифатич. к-т и одно- или двухатомных спиртов. Приведены результаты испытаний некоторых стабилизаторов. В. Иоффе

---

6П101. **Прибор для определения твердости с прижимным кольцом.** Pénétrateur à couronne de pression pour la mesure de la dureté. [Centre d'Étude des Matières Plastiques]. Франц. пат. 1162211, 10.09.58.—Предлагается конструктивное изменение аппарата типа Роквелла для определения твердости материалов средней или малой твердости, напр. пластмасс. Изменение позволяет уменьшить давление, оказываемое нажимающим элементом (шариком) на образец, до величины порядка 100 *г*, причем положение этого элемента по отношению к образцу фиксируется кольцеобразной огибающей деталью, принимающей на себя часть давления, передаваемого образцу. Конструкция прибора позволяет замерять глубину остаточной деформации после снятия нагрузки и дифференцировать пластич. и эластичную деформации образца. Даны схемы устройства. Ю. Васильев

6П102. **Радиационная полимеризация.** Perfectionnements aux procédés de polymérisation radiochimique. [Soc. Nobel Française]. Франц. пат. 1171806, 30.01.59.— Для ускорения полимеризации ионизирующей радиацией в массу полимеризуемого мономера вводят гексагидро-1,3,5-триакрилил-*симм*-триазин (I) в кол-ве $10^{-6}$—$3 \cdot 10^{-2}$ ч. ($10^{-6}$—$10^{-3}$ ч.) на 1 ч. полимеризуемого в-ва. В реактор, проницаемый для γ-лучей (источник $Co^{60}$), помещают смесь 200 *г* этилцеллюлозы с 49% этоксильных групп, 100 *г* перегнанного винилацетата, 3 *г* аллилфталата и 0,75 *г* I. Реактор вакуумируют или закупоривают так, чтобы для воздуха не оставалось свободного пространства над смесью. После облучения дозой 2 Мрентгена получают твердый, слегка желтый

продукт, формуемый при 150° с приобретением коричневатого оттенка. При отсутствии I требуется доза в 3 Мрентгена. Ю. Васильев

**6П103. Стабильные эмульсии этиленовых мономеров.** Emulsiòn de monomères éthyléniques. [Soc. An. Union Chimique Belge]. Бельг. пат. 541250, 14.08.59.—Для эмульсионной полимеризации готовят стабильную эмульсию мономера, содержащего этиленовую связь, напр. эфира органич. ненасыщ. к-ты (акриловой, метакриловой, кротоновой, винилуксусной, аллилуксусной) и насыщ. спирта, в растворимом акрилате (напр. акрилате щел. металла, или $NH_4$). Напр., в колбу емкостью 2 *л* с термометром, мешалкой и обратным холодильником помещают 500 *мл* воды, 10 *г* акрилата Na и 5 *г* персульфата K и нагревают до 80°. Постепенно приливают 500 *г* винилацетата, поддерживая т-ру в пределах 85—90°. После введения всего мономера смесь нагревают до 95° до прекращения образования конденсата в холодильнике и охлаждают, не прекращая перемешивания. Длительность операции ~3 часа. Получают подвижную стабильную эмульсию, не пенящуюся и дающую бесцветную пленку с улучшенными механич. свойствами. Ю. Васильев

**6П104. Процесс фотополимеризации.** Hiltz Arnold A., Lendrat Edward G. Photopolymerization process. [American Viscose Corp.]. Пат. США 2880152, 31.03.59.—Полимеризацию винильных мономеров проводят в присутствии 2-валентного иона олова в качестве фотоинициатора (0,01—1,0 вес. ч. от веса реакционной смеси) и небольшого кол-ва к-ты (HCl, $H_2SO_4$, HBr, HJ и $CH_3COOH$) при облучении УФ-лучами с длиной волны 3400—5000 A при т-ре ~20° в полярных р-рителях (вода, метанол, этанол, *н*-пропанол, изопропанол, лед. уксусная к-та, диоксан, ацетон, диметилформамид, диметилацетамид). Атмосферный кислород не мешает полимеризации. Напр., при т-ре ~20° растворяют 5 *г* акриламида в 5 *мл* воды в пробирке из стекла пайрекс, прибавляют 0,01 *г* хлористого олова и облучают вольфрамовой лампой с рефлектором в 1000 *вт* при расстоянии 1,8 *м*. Через 15 мин. р-р превращается в плотный гель. В темноте полимеризация подобной смеси не происходит в течение 24 час. Г. К.

**6П105. Удаление летучих примесей из термопластичных полимеров.** Amos James L., Roche Arthur F. Removal of valatile ingredients from thermoplastic polymers. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2849430, 26.08.58.—Патентуется способ удаления из бесцветных термопластич. винильных полимеров (полистирол, поливинилтолуол, полиарилхлорстирол, полиэтилен, сополимеры стирола и акрилнитрила или стирол-бутадиеновый каучук) летучих органич. примесей, несвязанного мономера или других соединений для предотвращения образования окрашенных тел. Способ состоит в нагревании полимера при 200—270° и давл. < 0,5 *ат* в сосуде, в котором поверхность соприкосновения с полимером покрыта сплавом 70—95% Al, не содержащим металлов, стоящих выше Mg в ряду напряжений. Загруженный расплавленный полимер стекает непрерывной свободной струей и вытекает из нижней части сосуда. Удаление летучих примесей можно проводить в инертной атмосфере ($N_2$, $CH_4$, $CO_2$, водяной пар). Напр., для отделения от летучих в-в в указанный сосуд вводят непосредственно из полимеризационной зоны (т-ра 80—140°) горячую смесь, содержащую ~50% полистирола и 50% мономера. Очищенный полимер может быть сразу использован для формования изделий. Ф. Псальти

**6П106. Способ получения новых привитых сополимеров.** Lumbroso Claudine, Sack Henri, Stroh Gaston. Procédé pour l'obtention de nouveaux copolymères greffés. [Éthylène-Plastique]. Франц. пат. 1170326, 13.01.59.—Привитые сополимеры с механич. свойствами, близкими к свойствам полиэтилена соответственно низкого или высокого давления, получают прививкой на 5—95% полиэтилена какого-либо мономера или мономеров в кол-ве 95—5%. Полиэтилен подвергают набуханию в используемом мономере и затем осуществляют полимеризацию, причем выбирают такой мономер, чтобы величина модуля Юнга полученного гомополимера была выше или равна желаемой. Для понижения модуля Юнга в случае необходимости в полученный сополимер вводят пластификатор. Напр., полиэтилен низкого давления (характеристич. вязкость 0,6) подвергают облучению в присутствии воздуха γ-лучами от источника $Co^{60}$. Интенсивность порядка 400 000 рентгенов в день, общая доза 1 000 000 рентгенов. В реакторе, из которого током $N_2$ удален кислород, смешивают 1 ч. полиэтилена с 5 ч. свежеперегнанного стирола. Смесь нагревают 2 часа при 90°, еще 2 часа при 100° и затем в течение 2 час. постепенно поднимают т-ру до 146°; при этом полимеризуют практически весь стирол. После охлаждения массу дробят и смешивают на нагретых вальцах в течение 10 мин. с дифенилпентахлоридом. Масса, полученная таким образом, по механич. свойствам подобна полиэтилену низкого давления. Т. пл. 120°. В. Толстогузов

**6П107. Получение привитых сополимеров.** Landler Yvan, Lebel Pierre. Procédé d'obtention de copolymères greffés et produits obtenus. [Polyplastic]. Франц. пат. 1166607, 13.11.58.—Для получения привитого сополимера подвергают полимер озонированию и помещают в измельченном виде в систему, состоящую из воды, диспергирующего агента (в-ва, предотвращающего агломерацию частиц полимера) и по крайней мере одного способного к радикальной полимеризации мономера. Суспензионную полимеризацию проводят при сильном перемешивании и нагревании при ионизирующей радиации или под действием окислительно-восстановительной системы. Напр., 10 *г* порошка полистирола, озонированного по известному способу и содержащего 1 группу озонидов на 50 стирольных групп, диспергируют при сильном перемешивании в 100 *мл* воды, содержащей 0,5% алюмината Na, 25 *мл* акрилонитрила и 1 *мл* диметиланилина. Перемешивание продолжают еще 2,5 часа при т-ре 20° в атмосфере $N_2$. Получают гранулы размером 1,0—1,2 *мм*, содержащие 40% связанного акрилонитрила, из которых 70% растворимы в р-ре перхлората Na. Ю. Васильев

**6П108. Получение привитых сополимеров.** Landler Yvan, Lebel Pierre. Perfectionnement apporté à la préparation des copolymères greffés. [Polyplastic]. Франц. пат. 1166608, 13.11.58.—Для получения привитых сополимеров исходный полимер, диспергированный в нерастворяющей его жидкости, в которой он набухает или не набухает, подвергают озонированию, удаляют непрореагировавший $O_3$ и диспергируют в реакционной среде по крайней мере один мономер, способный к радикальной полимеризации. Напр., в смеситель загружают 6 *л* $CCl_4$ и 600 *г* порошкообразного полиэтилена. Через дисперсию пропускают в течение 1 часа 200 *л* воздуха, содержащего 1% $O_3$, а затем удаляют растворенный $O_3$ продувкой воздухом. Дисперсию помещают в автоклав с мешалкой, в атмосфере $N_2$ добавляют 1 *л* акрилонитрила и нагревают 6 час. до 115°. Получают 1350 *г* привитого сополимера. Ю. Васильев

**6П109. Прозрачные смешанные полимеры.** Slocombe Robert J., Wesp George L. Clear terpolymers. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2854439, 30.09.58.—Прозрачный гомог. смешанный полимер с высоким мол. весом получают путем свободнорадикальной полимеризации в массе мономерной смеси, содержащей: а) метакрилонитрил (I), б) мономер, имеющий ненасыщ. этиленовую связь (напр., стирол (II), винилтолуол, винилксилол, α-метилстирол, изопрен, бутадиен и др.) и в) другой мономер из указанных в пункте (б). Смесь трех мономеров характеризуется такими пропорциями, при которых получается

азеотропная композиция I и компонента (б) с одной стороны и I и компонента (в) с другой. Эти соотношения находят из равносторонних трехкоординатных диаграмм, приведенных авторами. Напр., вначале рассчитывают двойную азеотропную композицию I и стирола II как двух компонентов тройной системы I : II : α-метилстирол (III). Активные соотношения $r_1 = 0{,}30$ и $r_2 = 0{,}16$. На основании этого бинарная полимеризационная композиция содержит 35 вес.% I и 65 вес.% II. Таким же образом рассчитывают бинарный азеотроп для I : III, который равен 43,4 вес.% I и 56,6 вес.% III. Образцы, содержащие мономеры в различных соотношениях, смешивают, полимеризуют и наблюдают за изменением цвета, прозрачности и гомогенности смеси. Проводят полимеризацию без применения катализатора 24 часа при 90°, 24 часа при 120° и 8 час. при 130°. Смешанный полимер можно растереть, а затем смешать в известных пропорциях с другим полимером, пластификатором, р-рителем, наполнителем, красителем, пигментом, стабилизатором и т. п.
В. Волков

6П110. **Процесс изготовления высокополимерных продуктов с упорядоченной структурой.** Procedimento per la preparazione di prodotti altopolimeri a struttura regolare. [Perfogit S. p. a.]. Итал. пат. 561577, 24.04.57.—При полимеризации этилена (I), пропилена и других олефинов или их смеси, проводимой в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса и металлов (напр. Al), способных связывать галоидоводороды, а также в присутствии моно- или полизамещ. ароматич. углеводородов получают твердые продукты. Полимеризацию можно проводить без нагревания и при т-рах до 120° под давлением или до 100° без приложения давления. Легко плавящиеся полимеры получают в присутствии моногалоидозамещенных, в-ва с повышенной твердостью — в присутствии полигалоидозамещенных, гидрофобные в-ва — в присутствии многоядерных галоидозамещенных ароматич. углеводородов. Напр., 25 *г* гранулированного Al обрабатывают с 1,25 *г* $Br_2$, добавляют 30 *г* безводн. гептана, смесь помещают в автоклав емк. 500 *мл*, туда же вводят р-р 12 *г* $TiCl_4$ в 39 *г* $C_6H_5Br$ и 50 *г* I (при соответствующем давл. 30 *атм*). Смесь нагревают в течение 40 мин. до 60°, причем начинается экзотермич. р-ция с поглощением I. После 7 мин. давление падает от 41 до 34 *атм*. Добавляют еще 40 *г* I и продолжают процесс до общего поглощения 170 *г* I. Т-ра р-ции без подогрева сохраняется на уровне 77—85°. Получают 275 *г* порошкообразного продукта, который экстрагируют в аппарате Сокслета бутанолом и промывают спирт. р-ром соды для удаления Al, после чего выделяют белый порошок с т. размягч. 118°.
Ф. Псальти

6П111. **Процесс получения твердого полиэтилена с использованием лития в качестве катализатора.** Fotis Peter Jr. Catalytic process for the production of solid polymers of ethylene by the use of lithium. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2861983, 25.11.58.—Твердый полимер получают из этилена при давл. 35 *кГ/см²* и т-ре в полимеризационной зоне 100—350° с применением в качестве катализатора лития, нанесенного на твердый гранулированный инертный носитель (напр. окись Al, Ti и Zr, NaCl или активированный уголь), в присутствии инертного углеводорода. Напр., в реактор (РА) при перемешивании загружают 50 *мл* *н*-гептана ($n^{20}D$ 1,3874), 0,52 *г* (0,075 моля) лития и 23 *г* $C_2H_4$. После этого т-ру РА поднимают до 250°, в результате чего в нем создается давл. 115,5 *кГ/см²*; через 17 час. давление падает до 28 *кГ/см²*. РА охлаждают до ~20°, избыток $C_2H_4$ опускают и РА открывают. Литий отделяют путем добавления метанола, а продукт разделяют следующим образом. Отгоняют фракцию с $n^{20}D$ 1,3920, представляющую собой полимер этилена с низким мол. весом. Твердый материал экстрагируют кипящим ксилолом. После охлаждения ксилольного р-ра получают 1,2 *г* воскоподобного полиэтилена с т-рой размягчения от 105 до 110°. Разбавлением остатка ксилольного р-ра ацетоном осаждают 0,3 *г* твердого воска с т. размягч. 35—45°.
В. Волков

6П112. **Полимеризация углеводородов.** Polymérisation d'hydrocarbures. [Pechiney (Cie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques)]. Франц. пат. 1157196, 27.05.58.—Олефины или диолефины полимеризуют при 0—100° в присутствии галоидоорганич. соединения Ti ф-лы $RTiX_n$, где R — органич. радикал, имеющий 2—20 атомов C, X — галоид и $n = 1—3$. Реакционная среда и готовые продукты не содержат Al-органич. соединений и содержат другие металлоорганич. соединения в кол-ве < 1% (< 0,1%) от веса соединения Ti. Для получения низковязких полиэтиленов (ПЭ) (характеристич. вязкость, измеряемая при 130° в 0,18%-ном р-ре полимера в декалине 1,9—2,5) применяют в качестве катализатора трихлоралкилтитан; высоковязкие ПЭ (характеристич. вязкость 4—5) получают в присутствии дихлоралкилтитанов (напр. дихлорэтилтитана или дихлороктилтитана); полимеры наивысшей вязкости (80—90) получают с применением монохлоралкилтитана. Полимеризацию газообразных олефинов производят под атмосферным давлением для этилена (I) и давлением порядка нескольких атмосфер для α-олефинов (пропилена, 1-бутилена). Напр., в стеклянный реактор емк. 1 *л* с мешалкой вводят в атмосфере инертного газа 1 *л* легкой фракции углеводородов (т. кип. 55—65°), свободных от влаги и воздуха, и добавляют 15 *ммолей* порошкообразного дихлорэтилтитана. Смесь нагревают до 60° и продувают под атмосферным давлением I. Через 1 час заполимеризовывается 60 *г* I; перемешивают еще 1 час и фильтруют в отсутствие воздуха. Полученный твердый продукт промывают тем же р-рителем, содержащим 3—4% *н*-бутанола, а затем чистым р-рителем. Получают 55 *г* порошкообразного ПЭ с вязкостью 34.
Ю. Васильев

6П113. **Производство низкомолекулярных сополимеров олефинов с малеиновым ангидридом.** Johnson John H. Manufacture of low molecular weight olefin/maleic anhydride copolymers. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2857365, 21.10.58.—Сополимеры олефинов, содержащих 2—4 атома C, с малеиновым ангидридом (I), отличающиеся низким мол. весом и пригодные в качестве дефлокулянтов, разбавителей при прокачивании глинистых р-ров и диспергирующих в-в для пигментов, получают в присутствии моноалкил- и диалкилфосфитов ф-лы $ROPO_2H_2$ и $(RO)_2POH$. Напр., в 3-литровый автоклав вводят 200 *г* I, растворенного в 1600 *мл* обессеренного бензина, и различные кол-ва дибутилфосфита и перекиси бензоила (II); автоклав заполняют этиленом до давл. 7 *кГ/см²* и встряхивают при т-ре ~20° 10 мин., затем этилен удаляют. Эту операцию повторяют дважды для полного освобождения смеси от растворенного воздуха. Затем давление этилена доводят до 14 *кГ/см²* и автоклав нагревают электротоком до 70°. Время от времени добавляют свежий этилен, чтобы поддерживать постоянное давление. Длительность процесса 20—24 часа, хотя сополимеризация завершается и в более короткий срок. Непрореагировавший этилен удаляют, смесь фильтруют, а сополимер промывают бензином и просушивают 24 час. при 100° в вакууме. При использовании 5 мол.% дибутилфосфита (III) и 1 мол.% II уд. вязкость 1%-ного р-ра полученного сополимера в диметилформамиде, определенная по методу ASTM D-445—46 T (метод B), равна 0,16 при 25°, выход полимера 98,2%; при 5 мол.% III и 0,5 мол.% II уд. вязкость 0,2 и выход 86%. При добавлении 0,5% II (без фосфита) уд. вязкость 0,36 и выход 99,3%. Для указанных целей предпочтительно получать сополимер этилена с малеиновым ангидридом с уд. вязкостью (определенной так, как описано выше) в пределах 0,05—0,2.
П. Гринберг

**6П114. Предотвращение отложения осадков на катализаторах.** Lanning William C. Control of deposits on catalysts. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2891935, 23.06.59.—При полимеризации олефинов (этилена, пропилена) при т-рах 65—232° и контактировании со смешанным катализатором (КТ) (окись хрома, содержащая $Cr^{6+}$, в смеси с, по крайней мере, одной из окисей Al, Zr, Th, Si) с целью уменьшения отложений на КТ его предварительно обрабатывают алифатич. олефином при т-ре 65—232° и давлении, достаточном, чтобы углеводороды оставались в жидкой фазе. Продолжительность контактирования 15 мин.—10 час. Применяемый для обработки КТ алифатич. олефин содержит по крайней мере 8 атомов углерода и не имеет разветвлений, расположенных ближе к двойной связи, чем в положении 4. Эффективность этих олефинов уменьшается в направлении гексен-2 > > гексен-1 > бутен-1. Полимеризуемый олефин и алифатич. олефин для обработки КТ применяют в смеси с парафинами и нафтенами, инертными в условиях процесса полимеризации. Напр., смесь (в вес.%) 2 этилена, 0,6 этана и 97,4 2,2,4-триметилпентана выдерживают при т-ре 165° и давл. 31,5 *ат* в контакте со стационарным слоем КТ, содержащего 2,5 вес.% Cr в виде окиси хрома, включая 6-валентный хром, отлагающийся на соосажденном геле, содержащем 90 вес.% $SiO_2$ и 10 вес.% $Al_2O_3$, в течение 10 час. при часовой объемной скорости, равной 6 (6 объемов смеси на 1 объем КТ в час). Мгновенным испарением из полученного продукта удаляют изооктан. Часть полимера, осажденную на КТ, извлекают изооктаном при т-ре 176,7°. КТ после активирования при т-ре 482—510° в токе сухого воздуха или непосредственно перед полимеризацией этилена обрабатывают при т-ре ~150—165° и давлении, достаточном, чтобы реагенты (10%-ный р-р гексена-2 или гексена-1 в 2,2,4-триметилпентане, 5%-ный р-р бутена-1 в 2,2,4-триметилпентане) оставались в жидкой фазе. Отложения полимера на КТ, подвергнутом обработке, приблизительно в 2 раза меньше чем на необработанном КТ. Полимер при использовании для обработки КТ гексена-2 (гексена-1) характеризуется мол. в. 11 300 (10 500) (определен путем измерения истинной характеристич. вязкости), плотностью при 20° 0,956 (0,959), т. пл. 118° (118°) (полимер слишком ломок для измерения гибкости). Перечислены р-рители, применяемые вместо изооктана в качестве реакционной среды. Н. Уцмиева

**6П115. Полимеризация этилена.** Anderson Arthur William, Bruce John MacMillan, Jr., Fallwell Ernest Lynwood. Polymerization of ethylene. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2862917, 2.12.58.—Твердый полиэтилен (ПЭ) с индексом расплава от 0,005 до 10 получают полимеризацией этилена в р-ре неполимеризуемого инертного р-рителя в присутствии катализатора, получаемого смешением растворимого соединения титана (напр., соли или алкоксида Ti) с соединениями, имеющими по крайней мере одну металл-углеродную связь (напр., тетраалкиллитийалюминий), причем одно из используемых соединений должно иметь по крайней мере одну металл-галоидную связь. Применяют катализаторы, полученные смешением $TiCl_4$ и триизобутилалюминия, тетраизопропилтитана и бромистого диэтилалюминия, дихлорида диизопропоксититана и триизопропилалюминия и др. при отношении соединения Ti к другому компоненту 0,4 : 1—1,4 : 1. При соотношении 0,4 : 1 и т-ре 150° индекс расплава ПЭ равен 0,005, при т-ре 230° он достигает 1,5; при соотношении 1,4 : 1 и т-ре 150° индекс расплава составляет 0,008, а при 230° он равен 3. Полимеризация этилена в среде р-рителя (напр., циклогексана) протекает при давлении выше критич. давления этилена (напр., ≥150 *ат*) при соотношении р-ритель : этилен = 5 : 1. Напр., в стеклянный сосуд, снабженный мешалкой, обратным холодильником и двумя патрубками для ввода и вывода смеси, загружают 2 *л* циклогексана, содержащего продукт, полученный при смешении 7,5 ммолей $TiCl_4$ и 2,5 ммолей тетрадециллитийалюминия. Реакционный сосуд нагревают до 50° и добавляют этилен, очищенный от воды и $CO_2$. Реакционную смесь перемешивают до тех пор, пока весь этилен не вступит в р-цию. Полученный осадок фильтруют и промывают метанолом, получая 200 *г* белого полимера (ПЭ I) со средним мол. в. 184 000. По другому варианту получают полимер, пропуская в реактор пары жидкого $C_2H_4$ и циклогексана со скоростью от 154 до 1000 *г* в час и четыреххлористый титан со скоростью 17,4 ммоля в час. Другим потоком пропускают тетрадециллитийалюминий, который минимально растворим в циклогексане, со скоростью 22,4 ммоля в час. Т-ра в реакторе достигает 227°, а давл. 140 *кГ/см*$^2$. Конверсия этилена составляет 48,8 вес.%; полимер (ПЭ II) со средним мол. в. 160 000 получают со скоростью 750 *г* в час. Образцы полимеров, полученные как первым, так и вторым способом, растворяют в кипящем ксилоле и фракционируют, используя диметилтерефталат в качестве фракционирующего агента. Средний мол. вес полимера и мол. вес каждой фракции подсчитывают, исходя из данных уд. вязкостей р-ров в α-хлорнафталине (р-ритель). ПЭ I содержит 20 вес.% фракции с мол. весом от 750 000 до 1 000 000, 25 вес.% фракции с мол. весом от 50 000 до 150 000 и 25 вес.% фракции с низким мол. весом (~10 000), а ПЭ II содержит 10 вес.% фракции с мол. весом от 500 000 до 750 000, 37 вес.% фракции с мол. весом от 50 000 до 150 000 и 12 вес.% фракции с низким мол. весом (~10 000). В. Волков

**6П116. Способ полимеризации.** Hutchinson Henry Malcolm, Lachowicz Stefan Kazimierz. Polymerisation process. [The Distillers Co. Ltd]. Англ. пат. 813905, 27.05.59.—Полимеризацию α-олефинов проводят при т-ре < 150° и давл. 3,5—35 *ат* с использованием в качестве катализатора смеси соединений Sn ф-лы $SnY_4$, $Y_3SnX$ или $Y_2SnX_2$ (X — галоид, Y — алкил с числом атомов C ⩽6) и галоид-содержащего соединения Ti, Zr или Va. Смешение компонентов катализирующей смеси производят непосредственно в присутствии мономера. Полимеризацию проводят в отсутствие сопряженных диенов и кислорода воздуха. Описываемым способом получают, напр., полиэтилен, а также сополимеры этилена. В качестве катализатора используют смесь тетраэтилолова и $TiCl_4$ и т. п. Напр., в автоклав емк. 300 *мл* помещают р-р 10 *мл* тетраэтилолова в 150 *мл* петр. эфира и в запаянной стеклянной ампуле 1 *мл* $TiCl_4$. Из реактора (РА) откачивают воздух, нагнетают в него этилен, поднимая давление до ~42 *атм*, и герметически закрывают РА. При встряхивании РА давление в нем падает до ~12,5 *ат* за счет растворения мономера в р-рителе. Стеклянную ампулу с $TiCl_4$ разбивают спец. приспособлением и смесь встряхивают для равномерного распределения компонентов. Затем реакционную массу нагревают на масляной бане, поддерживая т-ру на уровне 95°. Давление в РА сначала резко повышается до 21 *ат*, а затем медленно падает, достигая через 14 час. атмосферного. Реакционную смесь красно-коричневого цвета выливают из РА в метанол; при этом отделяют белый порошкообразный полимер, который дважды промывают метанолом и дважды р-ром HCl в метаноле. Выход полиэтилена 6,5 *г*. Приведенная вязкость полимера, измеренная в *о*-дихлорбензольном р-ре (конц-ия полимера 0,617 *г* в 100 *мл* р-ра), при 125° равна 2,2. А. П.

**6П117. Изготовление твердых полиэтиленов.** Procédé de préparation de polyéthylènes solides. [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Франц. пат. 1162418, 12.09.58.—Твердые полиэтилены получают при давл. < 100 *атм* и т-рах 50—200°, применяя в качестве катализатора продукт р-ции Mn и $TiCl_4$ в присутствии малых кол-в (до 3%) воды, спирта или HCl. Напр., в ав-

токлав емк. 500 *мл* со встряхивающей мешалкой загружают в атмосфере $N_2$ 3 *г* Mn, полученного электролитич. способом в виде тонкого порошка, предварительно смешанного в ступке с 0,1 *мл* воды и 3,4 *г* $TiCl_4$, добавляют 8 шаров из нержавеющей стали и нагревают смесь при перемешивании в течение 20 час. до 200°. Затем автоклав охлаждают, вводят под $N_2$ 100 *мл* циклогексана и 37 *г* этилена под давлением и смесь постепенно нагревают. Р-ция начинается при т-ре 150—175° и сопровождается уменьшением давления. Нагревание продолжают до 200° и при этой т-ре проводят полимеризацию. Давление за 50 мин. падает с 75 до 41 *атм*. Аппарат охлаждают, удаляют этилен и извлекают полимер в виде сероватой массы. После удаления р-рителя и очистки продукта, напр. промывкой горячим метанолом с добавлением HCl или растворением в циклогексане с последующей фильтрацией и удалением р-рителя, получают 29 *г* сухого белого полимера (выход 78,5% от к-ва этилена). Ю. Васильев

**6П118. Изготовление твердых полиэтиленов.** Préparation de polyéthylènes solides. [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Франц. пат. 1162419, 2.09.58.—Твердые полиэтилены получают, применяя в качестве катализатора продукт р-ции, приготовляемый нагреванием металлич. Ti и $TiCl_4$ в присутствии малых кол-в воды, спирта или HCl. Напр., в автоклав емк. 500 *мл* при перемешивании вводят в атмосфере $N_2$ 1,5 *г* порошкообразного металлич. Ti, содержащего 96% Ti, 1,7 *г* свежеперегнанного $TiCl_4$ и 0,05 *мл* воды. Для улучшения перемешивания вводят 8 шаров из нержавеющей стали и нагревают смесь 1 час до 200°. Автоклав охлаждают и вводят под $N_2$ 100 *мл* циклогексана и 34 *г* этилена под давлением. Смесь постепенно нагревают до 200° и поддерживают эту т-ру 1 час. Давление, поднявшееся до 82 *атм*, медленно падает и через 1 час снижается до 72 *атм*. После охлаждения и дегазирования автоклава собирают 11 *г* белого сухого полиэтилена (32% от кол-ва введенного в р-цию).

Ю. Васильев

**6П119. Способ получения полипропилена.** Procédé de préparation de polypropylène. [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1198773, 9.12.59.—Пропилен полимеризуют в присутствии катализатора, состоящего из $TiCl_2$ и продукта р-ции какого-либо щел. металла и $AlCl_3$. Напр., во встряхиваемый автоклав из нержавеющей стали емк. 500 *мл*, тщательно продутый $N_2$, вводят 3,6 *г* $AlCl_3$, 2,20 *г* натрия, 1,2 *г* $TiCl_2$, 125 *мл* сухого толуола и 8 шаров из нержавеющей стали диам. 8 *мм*. Смесь нагревают 3 часа при 110°, затем автоклав охлаждают, вводят 60 *г* сухого пропилена и нагревают еще 16 час. при 100°; после охлаждения удаляют незаполимеризовавшийся пропилен. В автоклаве содержится полипропилен черного цвета. Полимер обрабатывают горячим метанолом, содержащим HCl, промывают водой и опять метанолом и сушат в вакууме при 80°. Вес продукта 18 *г*. Продукт пригоден для формования под давлением при 170°. Уд. вязкость 0,4%-ного р-ра полимера в тетралине при 130° равна 1,5.

В. Толстогузов

**6П120. Стабилизация полипропилена.** Taylor Arthur William Charles. Improvements in and relating to stabilised polypropylene. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 820967, 30.09.59.—Для стабилизации изотактич. полипропилена (ИП) [содержащего 75% и более изотактич. (кристаллич.) полимера] используют до 5% (от веса полимера) *n*-фенилендиаминов, в которых один или более атомов H в аминогруппах замещены алкильными, арильными или циклоалкильными радикалами. Напр., в качестве стабилизаторов ИП применяют N,N'-ди-*втор*-бутил-, N-изопропил-N'-фенил-, N-*втор*-бутил-N'-фенил- N,N'-дициклогексил-, N,N'-дифенил-, N-диметил-, N'-фенил-, N-циклогексил-N'-фенил-*n*-фенилендиамины в кол-ве 1% от веса полимера. При испытаниях устойчивости изделий из ИП время достижения хрупкости листов толщиной ~0,5 *мм* при 150° увеличивалось более чем в 10 раз по сравнению с контрольными образцами, не содержащими антиоксиданта, а прочность волокон из указанного полимера не менялась в течение 100 час. при 100°.

С. Басс

**6П121. Регулирование температуры полимеризации пропилена.** Schmit Jack, Blanchard Gérard. Procédé de réglage de la température de polymérisation du propylène. [Esso Standard (Soc. an. française)]. Франц. пат. 1168657, 12.12.58.—Полимеризацию пропилена (бутилена, изобутилена и т. п.) проводят с использованием для охлаждения реактора части исходного материала, который вводят в р-цию, минуя подогреватель, или промежуточного продукта, возвращаемого из колонки для фракционирования продуктов р-ции. Даны принципиальные схемы аппаратуры.

Ю. Васильев

**6П122. Полистирольные пресскомпозиции, модифицированные сополимером бутадиена и стирола.** Fordham James W. L. Butadiene-styrene copolymer-modified polystyrene molding compositions. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2863849, 9.12.58.—Пресскомпозиция содержит 100 ч. полистирола с мол. в. 40 000—100 000 и 1—50 ч. сополимера, полученного из 30—90% (лучше 40—70%) бутадиена (I) и 70—10% (лучше 60—30%) стирола (II). Бутадиенстирольный сополимер применяют в виде латекса, полученного водно-эмульсионной полимеризацией следующим образом. I эмульгируют в воде, содержащей катализатор радикального типа, и к эмульсии добавляют 10—60% общего кол-ва II. К моменту введения II конверсия I не должна превышать 10%. Когда конверсия I достигнет 40—60%, в реакционную массу добавляют остальное кол-во II и процесс продолжают до полной конверсии мономеров. Для получения пресскомпозиции полибутадиенстирольный латекс смешивают с половинным кол-вом полистирола также в латексной форме, смесь полимеров высушивают и к ней добавляют остальное кол-во полистирола (гранулированного). **Напр. (в ч.),** полибутадиенстирольный латекс получают полимеризацией 50 I и 50 II в 150 воды, содержащей 4,5 стеарата K, 0,4 *трет*-додецилмеркаптана и 0,3 персульфата K. В автоклав помещают все компоненты, кроме II, и при перемешивании нагревают реакционную смесь до 50°. Когда конверсия I достигнет 10%, в смесь добавляют 7 II, а затем еще 4 такие же порции, каждую из которых вводят, когда конверсия I составит 15, 25, 35 и 50%. Остальное кол-во II вводят в реакционную смесь, когда конверсия бутадиена достигнет 60%. 25 ч. полученного латекса с конц-ией 40% смешивают с 75 полистирольного латекса той же конц-ции (мол. вес полистирола 70 000 по Штаудингеру). Воду упаривают и полученный сухой полимер смешивают с гранулированным полистиролом с мол в. 70 000 в кол-вах соответственно 40 и 60 ч. Содержание в композиции (КП) полистирола 90%, сополимера I и II 10%. Аналогично, из полистирольного латекса и гранулированного полистирола приготовляют КП, не содержащую сополимера I и II. Обе КП имеют одинаковые т-ру деформации и уд. ударную вязкость, однако твердость и прочность КП, модифицированной сополимером I и II, выше, чем у немодифицированной.

А. Петрашко

**6П123. Сополимеры на основе трифторхлорэтилена.** Copolymères à base de chlorotrifluoréthylène. [Pechiney (Cie de Produits chimiques et électrométallurgiques)]. Франц. пат. 1169233, 24.12.58.—Сополимер (СП) трифторхлорэтилена с виниловыми мономерами получают, подвергая смесь жидких мономеров ионизирующему действию излучений высокой энергии: α- и β-рентгеновских лучей, ускоренных электронов или нейтронов. Новый тип полимеров получают, осущест-

вляя полимеризацию при т-рах от —20 до 30° в отсутствие следов кислорода и влаги. СП отмывают от избытка мономеров при помощи легкокипящего р-рителя, не растворяющего СП, который затем высушивают. Напр., смешивают 0,5—0,7 моля трифторхлорэтилена с 1 молем изобутилена и подвергают смесь облучению, используя в качестве источника $Co^{60}$. СП осаждается по мере его образования в смеси жидких мономеров в виде белого порошка, пригодного для литья при 180°, а также для получения волокон из расплава, отличающихся высокой стойкостью. В. Толстогузов

6П124. **Получение аддуктов скипидара и эфиров ненасыщенных дикарбоновых кислот.** Dazzi Joachim. Process of producing turpentineunsaturated dicarboxylic ester adducts. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2867648, 6.01.58.—Смесь (вес. ч.) экстракционного скипидара 462, бутилфумарата 388 и ди-*трет*-бутилпирокатехина 1 нагревают 12 час. при 220°, затем отгоняют компоненты, кипящие ниже 220—240°/6 *мм*, и получают в остатке 205 *г* аддукта (А), $n^{25}D$ 1,4805 (в основном димера), применяемого в качестве пластификатора поливинилхлорида. Вместо бутилфумарата может быть взят бутилмалеат, а вместо экстракционного скипидара сульфатный. 40 ч. А и 60 ч. поливинилхлорида смешивают на вальцах и из смеси формуют листы. Пластикат прозрачен и гибок на холоду до —3,2°, характеризуется хорошей теплостойкостью и незначительным вымыванием пластификатора водой и керосином. Э. Тукачинская

6П125. **Целлюлозные покрытия для винильных сополимеров.** Johnson Nancy H., Coney Charles H. Cellulosic coating for vinyl copolymers. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2887397, 19.05.59.—Для предотвращения растрескивания и разрушения предлагается поверхность таких изделий, как занавесы, драпировочные материалы и т. п. из сополимера винилхлорида и винилацетата, покрывать слоем лака на основе целлюлозы, приготовленного из композиции (в %): 5—30 ацетобутирата целлюлозы, содержащего 46—50 бутирила, 0,1—2 жидкого силикона (фенилдиметилполисилоксана), 5—75 этилацетата, 5—75 изобутилацетата, 5—40 этанола, 5—75 толуола и 5—35 диметилформамида. Напр., композицию для лака составляют из 20 ацетобутирата целлюлозы, 0,1 жидкого силикона, 14 этилацетата, 7 этанола, 34,9 толуола и 10 диметилформамида. Полученным лаком покрывают промытые ацетоном для удаления жира и грязи изделия из (в вес. ч.) 100 сополимера хлористого винила (80) и винилацетата (20) и 50 пластификатора. Изделия высушивают за 16 час. на воздухе, а затем 1,5 мин. выдерживают при 177°. После испытания гибкости изделий при 40° лак оказался прочным. Г. Коловертнов

6П126. **Способ улавливания метакриловой кислоты из газов.** Лаптев Ю. Е., Зубкова В. Т., Исаева Р. Г. Казимирчук И. И. Лисиченко К. И., Макареев Д. Г., Муравьев В. М., Ошмарин А. П., Ханций Р. З., Шатыришвили М. И. Авт. св. СССР 131746, 20.09.60.—Патентуется способ улавливания метакриловой к-ты (I), выделяющейся в парах при произ-ве сополимера I и полиэфира в 20%-ном р-ре NaCl. Способ улавливания I из газов отличается тем, что газы промывают в полой башне 20%-ным р-ром NaCl при 20—50° и сконденсировавшуюся к-ту отделяют от р-ра соли известным образом, напр., путем отстаивания. Р-р NaCl (нижний слой) подается насосом на орошение башни. После проведения десяти операций все кол-во уловленной к-ты подается тем же насосом в реактор для полимеризации. П. Ф.

6П127. **Получение зернистых винильных полимеров.** Имада Сёдзо. [Мицубиси касэй котё кабусики кайся]. Японск. пат. 2995, 20.05.57.—Смесь (в ч.) 9,8 малеинового ангидрида и 0,74 $C_4H_9OH$ смешивают в автоклаве и прибавляют 34 бензола. После заполнения автоклава $N_2$ смесь охлаждают до —10° и прибавляют 6,4 винилметилового эфира и 0,05 перекиси бензоила. Снова заполняют реактор $N_2$, закрывают и перемешивают 24 часа при 60°. Получают 17 ч. белого порошка, состоящего из частично бутилированного сополимера малеинового ангидрида и эфира (СП I). Если вместо $C_4H_9OH$ взять 1,3 ч. 2-этилгексилового спирта, то частично образуется 2-этилгексилированный сополимер (СП II) 3 ч. СП I и 7 ч. СП II растворяют в 1000 ч. дистил. воды. К 300 ч. этого р-ра прибавляют при перемешивании 9 ч. NaCl, 0,6 ч. перекиси бензоила и затем 30 ч. свежеперегнанного винилацетата. Т-ру постепенно повышают до 70° и осуществляют полимеризацию в течение 7 час. при перемешивании. Получают зернистый поливинилацетат с однородными по размеру зернами, выход 74%. Э. Тукачинская

6П128. **Получение полиэтилентерефталата.** Мияке Акихиса, Наканиси Йосихару. [Тоё рэён кабусики кайся]. Японск. пат. 6291, 15.08.57.—Смесь (в вес. ч.) *n*-$C_6H_4(COOCH_3)_2$ 200, $HO(CH_2)_2OH$ 200 и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 0,4 нагревают 5 час. при 190° для переэтерификации, затем отгоняют $HO(CH_2)_2OH$ при 265°, после чего нагревают 12 час. при той же т-ре в вакууме (0,5 *мм*) и получают бесцветный полиэтилентерефталат. В качестве катализатора можно применять смесь $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и окислов Sb. Э. Тукачинская

6П129. **Хорошо растворимый в воде поливиниловый спирт, у которого водород в ОН-группах частично замещен на щелочной металл.** Йосиока Сэцуо, Танигами Кунио. [Нихон госэй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4342, 28.06.57.—Для повышения растворимости в воде указанный поливиниловый спирт смешивают с водн. р-ром $Na_2SO_4$, квасцов и $(NH_4)_2SO_4$. Полученная смесь может быть высушена при низкой температуре. Э. Т.

6П130. **Способ получения пленок для перевязочных целей из растворов синтетических материалов.** Verfahren zur Herstellung von Filmen für Verbandszwecke aus Lösungen von Kunststoffderivaten. [Otto Müller]. Пат. ФРГ 1037077, 12.02.59.—Синтетический материал, напр. поливиниловый спирт или поливинилацетат, растворяют в смеси безводн. органич. р-рителей (из которых наиболее легкий кипит ниже 37°, а р-ритель с наивысшей т-рой кипения — ниже 100°) с получением вязкого р-ра (вязкость при 20° > 3000 *спуаз*), после чего к этому р-ру добавляют предварительно стабилизированную пену фибрина в виде однородной эмульсии. К р-ру можно добавлять также низкоплавкие, возгоняющиеся и растворимые в органич. р-рителях в-ва, напр., ментол, а также терапевтически действующие (дезинфицирующие и кровеостанавливающие) в-ва, растворимые в одном из р-рителей или в их смеси. Получают эластичные, пластичные, равномерно высыхающие пористые пленки для перевязочных целей с повышенной механич. прочностью. Напр. (в *кг*), 10,8 поливинилацетата растворяют при перемешивании в смеси 39,2 $CH_2Cl_2$, 13,7 $CHCl_3$, 11,8 амилацетата и 5,3 ацетоуксусного эфира, после чего к прозрачному р-ру добавляют эмульсию, состоящую из 100 *г* пены фибрина в 8 $CH_2Cl_2$ и 3,3 изопропилового спирта и стабилизованную с помощью 5,8 поливинилацетата. К р-ру можно добавить 1,9 фенилсалицилата и 0,2 метил-*n*-оксибензоата в виде конц. р-ра в $CH_2Cl_2$ (для улучшения бактерицидных свойств), а также 0,4 ментола (для увеличения размеров пор). М. Альбам

6П131. **Метод и продукты сополимеризации акриловой или метакриловой кислоты с белковыми веществами.** Luce Stewart B. Method of copolymerizing acrylic or methacrylic acid with proteinaceous material and product obtained. [Swift & Co.]. Пат. США 2868740, 13.01.59.—Для изготовления клеев и покрытий и для кондиционирования почв получают продукты сополимеризации белковых в-в (животного клея, гидролизован-

ного белка, желатины, крови, соевого белка, казеина, белков кожи, птичьего пера) и акриловой или метакриловой к-ты. Полимеризацию проводят в водн. среде при т-ре 90—100° с использованием в качестве катализаторов органич. перекисей. Содержание белковых в-в в смеси исходных продуктов 40—60%. Напр., смесь 100 *г* водн. метакриловой к-ты (конц. 90%) и 110 *г* животного клея, содержащего 10% влаги, полимеризуют в 500 *мл* воды в присутствии 4 *мл* 37% р-ра $H_2O_2$. Смесь нагревают на водяной бане при 90—98° в течение 2 час., причем на дне реактора оседает нерастворимый продукт темного цвета, который отделяют фильтрованием и охлаждают, получая каучукообразный полимер. Последний растворяется в щел. р-рах и осаждается при их нейтр-ции. Содержание COOH-групп в полимере 31%. Из полученных полимеров при взаимодействии с мочевиной, тиомочевиной или дициандиамидом получают смолы с хорошей адгезией.
А. Петрашко

6П132. **Регулирование молекулярного веса линейных полимеров формальдегида.** Knight Alan Campbell. Method for controlling the molecular weight of linear formaldehyde polymers. [E. I. Du Pont De Nemours and Co.]. Австрал. пат. 220153, 3.10.57.—Предложен способ получения высокомолекулярных линейных полимеров $CH_2O$, имеющих заранее заданный мол. вес. Обычно присутствующие в $CH_2O$ загрязнения (вода, метанол и муравьиная к-та) являются активными регуляторами (агентами переноса цепи). Чем выше содержание этих в-в в $CH_2O$, тем ниже мол. вес полимера. Чтобы получить высокомолекулярные полиоксиметилены с заданным значением $M_n$ (средний мол. вес), реакционная смесь должна содержать определенные кол-ва $H_2O$, $CH_3OH$ и HCOOH, удовлетворяющие ур-нию $30/M_n = [(1{,}34\ X'A')/M]_{H_2O} + [(0{,}66\ X''A'')/M]_{CH_3OH} + [(28\ X'''A''')/M]_{HCOOH}$, где $X$ — мол. конц-ия $H_2O$, $CH_3OH$ и HCOOH, $M$ — мол. конц-ия $CH_2O$, выраженная в тех же единицах, что и $X$, $A$ — поправки на непрореагировавшую часть $H_2O$, $CH_3OH$ и HCOOH, уносимую твердым полимером, вычисляемые по приведенной в спецификации патента ф-ле. Полимеризацию проводят в виде непрерывного процесса в жидкой среде (гептан и т. п.), содержащей инициатор (напр., четвертичную аммониевую соль) и рассчитанные кол-ва $H_2O$, $CH_3OH$ и HCOOH. Получают полимеры типа $R(CH_2O)_nR'$, где $n > 300$, R — гидроксил, метоксил или формиат, а R' = H. Напр., $CH_2O$, содержащий в 89 *мг* $H_2O$ в 1 *кг* и следы $CH_3OH$ и HCOOH, полимеризуют в гептане при давл. 1 *атм* и т-ре 140° в течение 5 мин. Полученный полимер характеризуется мол. в. 14 000; рассчитанный по указанному ур-нию мол. вес полимера составляет 19 000. И. Орестов

6П133. **Получение высокополимерного материала, состоящего в основном из ксилолформальдегидных смол.** Ки Кэйун. [Мацумото дэнко кабусики кайся]. Японск. пат. 6746, 26.08.57.—Нагреванием смеси (вес. ч.) ксилолформальдегидной смолы 30, ксилолсульфокислоты 0,06 и фенола 30 при 180° в течение 55 мин. получают твердую смолу, электрич. сопротивление которой выше, чем у фенольной смолы. Э. Т.

6П134. **Обработка отходных подсмольных вод.** Booty Raymond G. Treatment of residual liquor. [American-Marietta Co.]. Пат. США 2851433, 9.09.58.—Для выделения тринатрийфосфата из отходных подсмольных вод в произ-ве фенолальдегидных смол подсмольную воду, содержащую Na-соли $H_3PO_4$ и небольшие кол-ва фенола (I), формальдегида (II), фенольных спиртов и смолообразного продукта конденсации I и II, при pH 5—9 нагревают выше 70° и до кипения, причем образуются два жидких слоя. Водн. слой отделяют, добавляют NaOH и упаривают; II улетучивается, а $Na_3PO_4$ выделяется в виде осадка. Ф. Псальти

6П135. **Способ получения продуктов конденсации.** Müller Erwin, Bayer Otto. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1060140, 17.12.59.—Доп. к пат. ФРГ 1048411 (РЖХим, 1961, 3П150). При получении продуктов конденсации ароматич. соединения частично или полностью заменяют такими, которые содержат в молекуле по крайней мере одну группу —NR'—$(CH_2—CH—O)_n$—H, где R = H или $CH_3$—, R' — алкил, циклоалкил, арил или аралкил, $n$ = 1—10. Полученные продукты конденсации лучше совмещаются с другими ароматич. в-вами и применяются в качестве исходных компонентов при изготовлении пластмасс. Напр., 604 *г* (4 моля) N-метилоксиэтиланилина и 140 г параформальдегида нагревают постепенно до 80—90° и добавляют 8 *г* $H_3PO_4$. Альдегид постепенно переходит в р-р. Через 1—2 часа прикладывают слабый вакуум, удаляют выделившуюся воду (28 *мл*) и получают вязкое темное масло с OH-числом 367. М. Альба

6П136. **Получение полиэтилентерефталата.** Наканиси Йосихару, Миякэ Акихиса. [Тоё рэйон кабусики кайся]. Японск. пат. 4347, 28.06.57.—В качестве катализатора синтеза полиэтилентерефталата из диметилтерефталата (I) и этиленгликоля (II) применяют сплав, в состав которого могут входить по крайней мере два из следующих металлов: Pb, Sn, Sb, Bi и Zn, причем т-ра плавления сплава должна быть ниже т-ры р-ции. Пример (в ч.). 200 I и 200 II нагревают в токе $N_2$ при 190° с 0,02 PbO (или без него), отгоняя $CH_3OH$. Т-ру повышают до 265° для удаления избытка II; к реакционной смеси прибавляют 30 сплава 50% Sn и 50% Pb, после чего проводят полимеризацию (10 час. при 0,1—10 *мм* рт. ст. и 265°). Вязкость полученного полимера 1,54, в то время как вязкость полимера, полученного в присутствии только PbO, составляла 0,6. Э. Тукачинская

6П137. **Получение и использование термоустойчивых сополимеров винилиденовых мономеров и ненасыщенных полиэфиров.** Wilson Joseph F. Heat stabilized copolymerizate of a vinylidene monomer and an unsaturated polyester and method of preparing and using same. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 28573[illegible], 21.10.58.—Термоустойчивые, пригодные для литья и изготовления слоистых пластиков композиции готовят из (А) 10—90 вес.% ненасыщ. полиэфирной смолы с максим. мол. в. 8 000, получаемой этерификацией 15 вес.% гликоля, содержащего в молекуле до 15 атомов C (напр., этилен- или диэтиленгликоля) и α- или β-этиленненасыщенных алифатич. дикарбоновых к-т (малеиновой, фумаровой, итаконовой и т. п.) в кол-ве до 20 вес.% от общего кол-ва смолы, а также 0,5—5 вес.% полиоксиполикарбоксизамещенных углеводородных соединений (бензольного, нафталинового, циклопентанового или циклогексанового ряда), содержащих в качестве заместителей по одинаковому числу (⩽ 3) гидроксильных и карбоксильных групп (напр., 4,5-диоксициклогексан-1,2-дикарбоновой к-ты), и (Б) от 10—70 вес.% винилиденового мономера, сополимеризуемого с полиэфирной смолой (напр. стирола). Получают гомог. смесь, добавляют катализатор (органич. перекись), расплавляют и подвергают отверждению при т-ре 25—200° в течение времени, необходимого для получения трехмерной структуры. Пример. При смешении 6 молей диэтиленгликоля, 5 молей малеинового ангидрида, 1 моля адипиновой к-ты и 0,1 *г* гидрохинона (ингибитор) получают гомог. смесь, которую используют для сопоставления влияния добавляемых ингредиентов при получении четырех образцов полиэфиров. К первому образцу ничего не добавляют, ко второму добавляют 6,7 *г* (4 вес.%) фталевого ангидрида, к третьему 6,7 *г* фталевого ангидрида и 3,0 *г* диэтиленгликоля, к четвертому 6,7 г 4,5-диоксициклогексан-1,2-дикарбоновой к-ты. Все ингредиенты добавляют на холоду в трехгорлые кол-

бы. Смеси нагревают при постоянном пропускании $N_2$ и удалении воды, образующейся в результате р-ции этерификации. Нагревание заканчивают, когда кислотные числа (КЧ) станут < 50 *мг* КОН/1 *г* образца (за исключением второго случая, где КЧ значительно выше ввиду избытка добавленного фталевого ангидрида). После этерификации смесь охлаждают до 130—140° (ниже т-ры кипения стирола) и добавляют свежеперегнанный стирол. Полученные смеси перемешивают до гомогенности, сушат и анализируют, определяя кол-во связанного стирола в каждом случае (34—39 вес.%). Полимеризацию полученных смесей проводят в присутствии 2 вес.% перекиси бензоила, растворенной в 1—2 *мл* стирола. Образцы смолы нагревают 1 час при 60°, 2 часа при 65° и 3 часа при 70° или до начала отверждения. Затем продолжают отверждение при т-ре 110° в течение 24—48 час. Из полученных образцов полиэфира первый разрушается при 140, второй при 146, третий при 160, а четвертый лишь при 210°. В. Волков

6П138. **Получение смолоподобных материалов.** Нагасава Фудзиро, Имада Сёдзо [Мицуби си касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2240, 11.04.57.—К смеси моноалкилового эфира малеиновой к-ты и алкилвинильного эфира в атмосфере $N_2$ при постоянном охлаждении прибавляют перекись бензоила (катализатор). По окончании экзотермич. р-ции полученную массу полимеризуют 24 часа при 50—70° и получают маловязкий смолоподобный материал, растворимый в воде и ацетоне. К смеси может быть прибавлена малеиновая кислота. Э. Тукачинская

6П139. **Получение продуктов конденсации типа полиамидов.** Procédé de fabrication de nouveaux produits de condensation du type polyamide. [Reichhold-Beckacite]. Франц. пат. 1164471, 9.10.58.—Продукт конденсации типа полиамидов получают р-цией ди- и полиаминов с жирными эпоксидированными ненасыщ. к-тами, (ЭК) их смесями или эфирами, образованными со спиртами, имеющими т-ру кипения ниже 200°. Напр. смешивают при охлаждении 1010 *г* жирной к-ты, выделенной из льняного масла, 79 *г* муравьиной к-ты (98%-ной) и 600 *г* $H_2O_2$ и перемешивают массу в течение 48 час. при 33°. После обработки получают ЭК с содержанием эпоксидного $O_2$ 4,2%. 500 *г* ЭК смешивают с 211,5 *г* диэтиленамина (получается некоторое разогревание) и поднимают в течение часа т-ру до 140° с обратным холодильником (ХЛ), пропуская через реакционную смесь инертный газ и азот и поддерживая у выхода из ХЛ т-ру 110°. Затем смесь выдерживают при 140° еще 2 часа, после чего нагревают ее с наклонным ХЛ 1 час до 200°. После охлаждения под $N_2$ получают 680 *г* мягкой смолы, растворимой в смеси толуол-изопропанол (1 : 1). Ю. Васильев

6П140. **Облучение полиамидных материалов.** Lawton Elliott J., Bueche Arthur M. Electron irradiation of preformed polyamide resin. [General Electric Co.]. Пат. США 2858259, 28.10.58.—Облучением полиамидных материалов (напр., найлона) потоком электронов высокой энергии ($5 \cdot 10^4$—$20 \cdot 10^6$ *эв*) улучшают их стойкость по отношению ко многим р-рителям, увеличивают мол. вес и понижают способность к деформации пластич. течения при т-рах > 250°). В связи с ограниченной глубиной проникновения электронов облучению подвергают материалы в виде тонких лент или тонкостенных изделий (применяют также двустороннюю обработку лент). Облучение осуществляют направленным потоком электронов с помощью высоковольтного ускорителя. Напр., при облучении найлоновой ленты толщиной 0,085 *мм* установлено, что при дозе облучения $5 \cdot 10^7$ рентгенов лента практически не растворяется в горячем *n*-крезоле (т-ра 90°), но набухает в нем; при этом степень набухания заметно уменьшается с повышением дозы облучения. Необлученный образец способен к деформации пластич. течения при т-ре 250°. Материал, облученный при дозе $1 \cdot 10^8$ рентгенов, не способен к пластич. течению даже при т-ре 390°. Рекомендуется облучение полиамидов при дозах $5 \cdot 10^7$—$5 \cdot 10^8$ рентгенов. С. Вуколов

6П141. **N-алкоксиметилзамещенные (полимерные) четвертичные аммониевые основания.** Melamed Sidney. New quaternary ammonium compounds in which the nitrogen atom carries an alkoxymethyl group. [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2843573, 15.07.58.—Полимеры и сополимеры, содержащие четвертичный N, связанный с алкоксиметильной группой, получают путем перевода N в четвертичное состояние в полимерах и сополимерах или в мономерах с последующей полимеризацией или сополимеризацией, причем N может быть только частично переведен в четвертичное состояние. Напр., 115 *г* диметиламиноэтилвинилового эфира и 17 *г* диметилазодиизобутирата нагревают 24 часа при 75°, удаляют свободный мономер нагреванием в течение 12 час. при 100°/0,1—0,2 *мм* рт. ст. и получают полимер. 67 *г* полимера в 200 *мл* $CH_3OH$ медленно обрабатывают 41 *г* $ClCH_2OCH_3$, нагревают 2 часа, р-ритель удаляют в вакууме и получают поливинилоксиэтилдиметилметоксиметиламмонийхлорид. Кроме того, получены: полиметакрилоилоксиэтилдиметилметоксиметиламмонийхлорид, полиметоксиметил-4-винилпиридинийхлорид и сополимеры полидиметилвиниламина и метилхлорметилового эфира, а также полиметилакрилата и 3-диметиламинопропиламина. Продукты можно применять для отделки тканей, бумаги и др. А. Б.

6П142. **Получение пластиков на основе сложного эфира целлюлозы.** Мацубара Йосихару. [Сайсэй сёно кабусики кайся]. Японск. пат. 2993, 20.05.57.—Способ пластификации сложных эфиров целлюлозы, напр. нитро- или ацетилцеллюлозы, отличается тем, что в качестве пластификатора вместо циклич. гомокамфенилонацетата (I), (получение и применение которого описано в японск. пат. 2044, 30.03.57 и 3393, 6.06.57, см. РЖХим, № 23, 1960, реф. 94668, 94669) применяют енолацетат камфоры (II), представляющий собой прозрачный, бесцветный р-р с т. кип. 80—82° при давл. <7 *мм* рт. ст. с уд. в. 0,9987 при 25°, $n^{25}D$ 1,4623 и эфирным числом 287. II, как и I, обладает слабым приятным запахом, хорошо смешивается с различными р-рителями, а также со сложными эфирами целлюлозы и винильными смолами. При использовании II, подобно I, в качестве пластификатора для получения пластиков из сложных эфиров целлюлозы при необходимости к смеси могут быть добавлены красители. М. Кирпша

6П143. **Пропионаты целлюлозы.** Kinney Paul W., Prichard John H. Cellulose propionate compositions. [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2883299, 21.04.59.—Патентуются композиции, содержащие пропионаты целлюлозы (ПЦ), пластифицированные триэтиленгликольдикаприлатом (I) с добавлением при необходимости пигментов, красителей, стабилизаторов, в-в, сообщающих огнестойкость и поглощающих ультрафиолетовые лучи и др.; композиции отличаются повышенным сопротивлением удару, хорошей твердостью и размероустойчивостью. Наилучшие свойства изделий получаются при содержании в ПЦ свободных ОН-групп в кол-ве 0,1—0,5 (предпочтительно 0,15—0,35) на элементарное звено целлюлозы. Пластификатор вводится в ПЦ при прокатке между горячими вальцами или в смесителе Бенбери и т. п. I вводят в кол-ве 5—35 (предпочтительно 7,5—30) вес. ч. на 100 вес. ч. ПЦ. Вязкость р-ра 6 *г* ПЦ в 100 *мл* смеси 98 ч. ацетона с 2 ч. воды равна 40—250 (предпочтительно 70—120) *спуаз* при т-ре 25°. Пример. Порошок ПЦ с содержанием 0,25 свободной ОН-группы на элементарное звено целлюлозы с вязкостью 115 *спуаз* смешивают с I в весовом соотношении 17,5 : 100 и доводят смесь до

однородной консистенции прокаткой в горячих вальцах. Полученный продукт характеризуется т. пл. 167°, сопротивлением удару (по Изоду) ~0,13 *кгсм*, твердостью (по Роквеллу) 65 и потерей веса при нагреве 0,7%. Продукт не теряет пластификатора после выдержки в течение 72 час. при т-ре 60° и относительной влажности (ОВ) 90%. Сформированные бруски размером ~3 × 12,7 × 127 *мм* после выдержки в течение 48 час. при т-ре 18° и ОВ, 50% подвергли затем испытанию при следующих условиях: 16 час. при ~40°, ОВ 86%; 7 час. при ~70°, ОВ 50%; 1 час при 18° и ОВ 0%. После 5 циклов испытания в указанных условиях усадка брусков составляла только 0,7%; другие изменения размеров были незначительны. Г. Кончевский

6П144. **Водорастворимые термоотверждаемые смолы и метод их получения.** Goss Worth C. Water soluble thermo-setting resin and method for its manufacture. [Permanente Cement Co.]. Пат. США 2846431, 5.08.58.—Водорастворимые термоотверждаемые пластики, пригодные для изготовления картона и тары, получают из отработанной массы сульфитных щелоков (СЩ), содержащей от 10 до 12 вес.% сухих в-в, путем обработки СЩ паром при давл. ~7 *кГ/см*$^2$ и избытком $SO_2$, проводимой до тех пор, пока pH среды не достигнет 4,5, с добавлением на каждые 25 *л* СЩ от 0,5 до 4 *кг* сухого безводн. аммиака при т-ре ~150°; через смесь пропускают воздух в течение 1 часа при давл. 7—14 *кГ/см*$^2$ и отгоняют аммиак из окисленного СЩ до тех пор, пока pH среды не станет равным 7—10, после чего СЩ отделяют фильтрованием от нерастворимых несмолообразных материалов и подкисляют очищ. жидкость до pH 1,7, причем выпадает полуотвержденная смола, бо́льшую часть которой выделяют из кислых р-ров путем концентрирования и сушки. При взаимодействии полученной смолы с формальдегидом получают твердый и нерастворимый продукт. При нагревании смолы до ~204° она частично отверждается. Если сухой порошкообразный пластик растворить в воде с добавлением 3—5% $CH_2O$ от веса сухих в-в смолы и пропитать этим р-ром бумагу или картон, а затем прогреть композицию при ~100°, то получится материал с повышенными механич. прочностью и гидрофобностью. В. Волков

6П145. **Способ получения волокнистых панелей с покрытием и изделия из них.** Asselin John D., Henrickson Russell M. Method of coating fibrous hardboard panels and resultant article. [Whirlpool Corp.]. Пат. США 2858236, 28.10.58.—Жесткие панели для холодильников получают прессованием лигноцеллюлозного волокна, пропитанного не имеющей вкуса и запаха композицией из восков, содержащей ~85% микрокристаллич. воска (т. пл. 70—80°) и 15% смеси симметричных высокомолекулярных алифатич. кетонов, полученных из смеси 75% стеариновой, 22% пальмитиновой и 3% олеиновой к-т. Полученная композиция восков имеет т. пл. ~70°. Композицию наносят в расплавленном состоянии на листы волокнистого материала до получения слоя в 0,1—0,25 *мм*. С противоположной стороны панели покрывают слоем смолы. Полученный материал не размягчается и не имеет липкости при т-рах до 50°, сохраняет гибкость (не трескается при деформации) при ~30° и устойчив к влаге — вес его возрастает только на 1,5% при выдержке в течение 30 дней при 85° и относительной влажности 100%. С. Басс

6П146. **Процесс изготовления емкостей из целлюлозных материалов, пропитанных смолой.** Schneider Caspar C. Process for the manufacture of hollow articles from resin impregnated cellulosic materials. Пат. США 2877498, 17.03.59.—Целлюлозную массу (ЦМ) пропитывают водн. суспензией смолы или нескольких смол, отверждаемых при нагревании, после чего подсушкой понижают содержание воды до кол-ва, необходимого для обеспечения достаточной пластичности продукта. Изделия получают на прессах с подогревом пуансона и матрицы или одной из этих частей (приведено схематич. изображение прессформы). Напр., для изготовления кастрюль ЦМ пропитывают композицией (в вес. ч.): меламиноформальдегидной смолы (мол. соотношение меламина к формальдегиду ~1 : 2, мол. в. 350—400) 15, силикагеля (водн. суспензия, содержащая 30% $SiO_2$) 35, полистирола с мол. в. ~200 000 (30%-ная водн. суспензия) 20, дистилл. воды 30. Пропитанный материал слегка отжимают, доводя его вес до 140% от веса сухой массы, после чего подсушкой при 80° удаляют до 60% воды. Формование изделия проводят при т-ре прессформ ~163° в течение 10 сек. С. Вуколов

6П147. **Усовершенствования в формовании полиэфирных смол.** Leader Denis Arthur. Improvements in or relating to the moulding of polyester resins. [Trylon Ltd]. Англ. пат. 813535, 21.05.59.—Патентуется способ изготовления армированных слоистых пластиков с применением ненасыщ. полиэфирной смолы. Армирующий материал из натурального или искусств. волокна, стекловолокна, бумаги и т. д. пропитывают р-ром или эмульсией, содержащей катализатор полимеризации [перекись бензоила (I) или лаурила] и связующее в-во [полистирол, полиметилметакрилат (II), поливинилацетат или диметилфталат (в форме пасты)], после чего наносят слой смолы с ускорителем $C_6H_5N(CH_3)_2$ или *n*-$CH_3C_6H_4N(CH_3)_2$ и оставляют для отверждения. Напр., материал из стекловолокна пропитывают р-ром из 100 ч. $CHCl_3$, 9 ч. II и 3 ч. I; после сушки материал пропитывают полиэфирной смолой, полученной р-цией 2,1 моля α-пропиленгликоля с 1 молем малеинового ангидрида и 1 молем $C_6H_4(CO)_2O$ (кислотное число 30). К смоле добавляют 0,01% гидрохинона (ингибитор) и смешивают ее с 30% стирола и 1% $C_6H_5N(CH_3)_2$. Полученный материал пригоден для изготовления прочных формованных изделий, напр., автомобильных деталей. Ф. Псальти

6П148. **Способ обработки листовых материалов и получаемые изделия.** Letteron Henry A. Process of treating sheet material and product resulting therefrom. [General Electric Co.]. Пат. США 2868269, 13.01.59.—Хрупкий листовой материал (в частности, изготовленный из чешуек слюды) накладывают на лист из прочного и гибкого материала (бумага, полиэфирная пленка, стекломат и др.), покрытый смолой или смолообразующей смесью, после чего лист скатывают в рулон. Смола постепенно диффундирует в слой слюды; в результате получается прочный слоистый материал. В качестве пропитки могут быть взяты полиэфиры, шеллак, эпоксидные смолы, а также различные мономеры. Аналогично изготовляют многослойные материалы. Патентуемые изделия применяют в качестве электроизоляции, обладающей постоянными механическими и диэлектрическими свойствами. Э. Тукачинская

6П149. **Изготовление слоистых пластиков.** Fitz Harris Leo J. Lamination of thermoplastic polymers. [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2867241, 6.01.59.—Для изготовления труб (Т) из пластмасс с внутренней футеровкой на термопластичную цилиндрич. формы пленку из полиолефина [полиэтилена, политрифторхлорэтилена (I), поливинилденхлорида], надетую на металлич. каркас, наплавляют порошкообразный I и затем, после нанесения основного слоя термореактивной смолы [эпоксидный (ЭС) или фенолформальдегидной] или эластомера (НК, неопрена), проводят отверждение Т, в течение которого наплавленный I соединяется с эластомером. Способ применим также для футеровки металлич. Т. Напр., экструзионную Т из I, надетую на каркас и покрытую порошкообразным I, нагревают при 250° в течение 30 мин. После наплавления Т была покрыта ЭС «Эпон 828», содержащей 14% метафенилендиамина и

качестве отвердителя. Отверждение проводилось при т-ре 60° в течение 1 часа. А. Самохвалов

**6П150. Получение полимерных материалов для производства влагонепроницаемой бумаги.** Хигасихара Горо, Сога Ясухиса, Исии Кадзуо. [Тоа госэй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 292, 1.06.57.—Смесь (в ч.) 35 $CH_2CHCl$, 65 $CH_2CCl_2$, 200 воды, 3 малеинового ангидрида, 1 $(NH_4)_2S_2O_8$, 1 додецилсульфата и 2 $CCl_4$ полимеризуют в автоклаве при 45°. Твердый остаток растворяют в толуольно-бензольном р-ре для получения 20%-ного р-ра. Продукт, нанесенный на целлофан, придает ему высокую адгезию и водоотталкивающие свойства. Приведен также пример получения полимерных материалов и нанесения их на бумагу для уменьшения ее влагопроницаемости. И. Берлин

**6П151. Сосуды для жидкостей.** Jaray Francis Ferdinand. Fluid-confining structures. Англ. пат. 810473, 18.03.59.—Патентуется способ изготовления хим. оборудования из многослойного материала, а именно из нескольких слоев синтетич. смол, причем один слой изготовляют из прессованных в форме частей, а оболочка, получаемая без применения формы, из армированной синтетич. смолы горячего или холодного отверждения служит формой для нанесения других армированных слоев смолы. Напр., для изготовления прямоугольного бака для хранения смеси $HCl$ и $H_2SO_4$ при 115° размером 0,6 × 1,2 × 0,6 *м* три слоя из кусков стеклоткани весом 28,4 *г* заполняют фурановой смолой холодного отверждения, содержащей 40% гранулированного угля. Отвержденные листы толщиной ~0,32 *см* склеивают фурановой цементирующей смолой; полученную без применения формы оболочку подкрепляют с внешней стороны стеклотканью тяжелого типа, насыщенной термоустойчивой полиэфирной смолой, и нагревают для отверждения. Ф. Псальти

**6П152. Листы из слоистого пластика.** Feuille composite. [Pneumatiques & Caoutchouc Manufacturé Kléber—Colombes]. Франц. пат. 1171619, 28.01.59.—Листы, состоящие из картона и поливинилхлорида,— прочный и красивый материал, хорошо сопротивляющийся истиранию и удару,— применяют для изготовления чемоданов и других изделий. Склеивание картона с поливинилхлоридом производят любым способом. Для склеивания на холоду пригодны латексы синтетич. смол или бутадиеннитрильные латексы. Описана установка для непрерывного изготовления таких листов. На поливинилхлорид, разматывающийся из рулона, наносят клей пропусканием его между двумя валами, один из которых погружен в клей. Затем на него подают один за другим листы картона, прокатывают их между роликами, производят тиснение и разрезают. Л. Крохина

**6П153. Производство воздухопроницаемых листов из синтетических смол.** Хориока Масаиэ. Японск. пат. 4878, 12.07.57.—Листы из термопластичной смолы, напр. винилхлорида или винилиденхлорида, покрытые тканью (или без нее), подогревают до т-ры размягчения смолы и пропускают через каландры, которые проглаживают листы и выпрямляют складки на них. Непосредственно за каландрами расположены два барабана, один из которых (верхний) имеет многочисленные очень тонкие стальные иглы, а второй (нижний) обтянут каким-либо мягким эластичным материалом с высокой термич. стойкостью, напр. термостойкой резиной. На поверхности этого материала (резины) имеются многочисленные отверстия, совпадающие по диаметру и расположению с диаметром и расположением стальных игл верхнего барабана. Обрабатываемый лист из синтетич. смолы, проходя через эти барабаны, прокалывается иглами. В результате получают листы с многочисленными отверстиями, пропускающими воздух, но в то же время совершенно водонепроницаемые. М. Киршна

**6П154. Улучшение адгезионных свойств пластмасс.** McDonald Joseph F. Plastics-treating apparatus. Пат. США 2879396, 24.03.59.—Для повышения прочности сцепления типографских красок и клеев с поверхностью пленки (ПЛ) из полиэтилена предварительно улучшают адгезионные свойства последней путем озонирования поверхности ПЛ в сильном электростатич. поле. Такое поле создают между двумя электродами, одним из которых является заземленный вращающийся валик, по которому непрерывно проходит ПЛ. Второй электрод выполняют в виде вогнутой решетки из металлич. трубок, каждая из которых во избежание искрового разряда между электродами покрыта слоем диэлектрика (напр., стекла). Двустороннюю обработку ПЛ осуществляют с помощью двух таких устройств, установленных последовательно, при этом на валик второго устройства ПЛ подают необработанной стороной кверху. С. Вуколов

**6П155. Получение газопроницаемых листов.** Хориока Масака. Японск. пат. 3285, 1.06.57.—В патентуемом способе получения листов (Л) из термопластичной смолы (напр., винилхлорида), пропускающих воздух, но водонепроницаемых, в исходном Л, подогретом до т-ры размягчения (120—160° в случае винилхлорида) и расположенном на плоской обогреваемой упругой плите, пробивают отверстия иглами, вставленными в плоскую, также обогреваемую, плиту. Для облегчения удаления игл из Л поверхность его обдувают теплым воздухом. После удаления игл на обогреваемую плиту подается другой Л. Приведены кинематич. и электрич. схемы. Ю. Ермаков

**6П156. Производство пленок.** Ивасаки Хироси, Ямамура Хироси. [Курэва касэй кабусики кайся]. Японск. пат. 5587, 26.07.57.—Для произ-ва пленок расплав сополимера винилиденхлорида экструдируют в охлаждающую ванну. При этом для сохранения формы в рукав при помощи спец. приспособления нагнетается воздух. Ю. Жмакин

**6П157. Получение литых тонких пленок из пластических материалов.** Petriello John V. Method for casting thin plastic films. Пат. США 2852811, 23.09.58.—Тонкую изоляционную пленку (ПЛ) толщиной < 0,025 *мм* с постоянными диэлектрич. свойствами и хорошей механич. прочностью получают из политетрагалоидэтиленов (политетрафторэтилена, политрифторхлорэтилена), а также из ацетата целлюлозы, найлона, полистирола, полиэтилена и т. п. ПЛ получают непрерывным осаждением на полированной коррозионностойкой по отношению к воде и воздуху металлич. ленте (Л) диспергированных в воде мелких частиц политетрагалоидэтилена диаметром до 1 μ с непрерывной подсушкой и сплавлением осевших на Л частиц в тонкую ПЛ при т-ре около 300°. Л повторно погружают в ванну с дисперсией до получения ПЛ требуемой толщины, сплавляют осевшие частицы при т-ре 350—400°, а затем охлаждают и сматывают ПЛ с обеих сторон Л на две бобины. Толщину ПЛ можно также регулировать изменением кон-ции полимера в водн. дисперсии. Свойства получаемой ПЛ зависят от качества поверхности металлич. Л (носителя пленки). Напр., ПЛ из политетрафторэтилена толщиной 6,35 μ, полученная при шероховатости поверхности металлич. Л 6,35 μ, характеризуется натяжением 178 *г/см* ширины и электрич. прочностью ~120,5 *кв/мм* (отклонения ±18,9 *кв/мм*); ПЛ снимается с трудом и разрывается при натяжении; при шероховатости Л 0,4—0,1 μ ПЛ снимается легко, натяжение 17,8 *г/см* ширины, электрич. прочность ~154—155 *кв/мм* (отклонения 9,5—10,3 *кв/мм*). С. Вуколов

**6П158. Изготовление листов из полиэтилена.** Кавамура Кимио. Японск. пат. 3130, 27.05.57.—Полиэтиленовая труба по выходе из мундштука экструдера движется по роликовому конвейеру. На пути движения трубы установлено приспособление для разреза-

ния с двумя горизонтально расположенными ножами. Ножи разрезают полиэтиленовую трубу на две части (верхнюю и нижнюю), которые затем в виде длинных полос наматываются на барабан. Приведена схема установки для разрезания полиэтиленовых труб.

М. Киршша

**6П159. Покрытие сосудов полиэтиленовыми пленками.** Осоноэ Хидэо. Японск. пат. 2231, 11.04.57.— Предлагается при футеровке сосудов любой формы пленкой (ПЛ) или листом (Л) из полиэтилена (ПЭ) разрезать ПЛ или Л вдоль направления, в котором они вытянуты, т. е. вдоль расположения молекул в материале, для того чтобы сварка стыков ПЛ или Л из ПЭ при футеровке ими сосудов проводилась в направлении, параллельном расположению молекул (в ПЛ или Л из ПЭ, изготовленных при помощи экструдера или каландров, молекулы располагаются в направлении, в котором вытянуты ПЛ или Л). Сварку Л или ПЛ из ПЭ не рекомендуется проводить ортогонально к расположению молекул в материале, так как это приводит к усадке ПЭ и короблению покрытия. Дно сосуда покрывают обычным способом. Приведен пример раскроя ПЭ и покрытия им цилиндрич. сосуда и сварки концов ПЭ при нагревании.

М. К.

**6П160. Процесс обработки листового материала.** Blackford Benjamin B. Process for treating sheet material. [Johnson & Johnson]. Пат. США 2882179, 14.04.59.—Поверхность листа или пленки из легко растягивающегося пластика перед нанесением термопластич. клейкого материала, обладающего адгезионными свойствами, предварительно покрывают слоем грунта [сополимер акрилнитрила и бутадиена (1 : 3) или сополимер стирола и бутадиена (1 : 1), растворенный в толуоле или ацетоне в отношении 1 : 1]. Нанесение клея осуществляют на двухвалковом каландре с применением ленты из нерастягивающегося материала (бумаги), которая поддерживает пленку и вместе с нею протягивается между валками, что исключает возможность коробления и вытяжки легкорастяжимой пленки. Сверху (перед входом в каландр) на грунтованную поверхность пленки подают термопластичный материал. Коэф. фрикции валков принимают $\geqslant 2:1$. Так, пленку толщиной ~0,07 *мм* из композиции, содержащей (в вес. ч.) поливинилхлорида QYSQ 100, параплекса G-50 (пластификатор) 17,45, трикрезилфосфата (низкомолекулярный пластификатор) 21,42, стабилизатора 2,29 и пигмента 11,17, покрывают слоем грунта толщиной 0,006 *мм* и описанным выше способом наносят на нее композицию (в %) из НК 33, смолы (глицериновый эфир гидрированной канифоли) 28, окиси цинка 31, ланолина 7 и антиокислителя 1. Толщина бумажной ленты 0,125 *мм*, толщина нанесенного слоя массы ~0,06 *мм*. Т-ра валков: верхнего 127°, нижнего 80°. Коэф. фрикции 20 : 1.

С. Вуколов

**6П161. Процесс приготовления композиций на основе полистирола в форме гранул, способных вспениваться и содержащих жирные кислоты и их производные.** Colwell Robert E., Platzer Norbert. Steeping process for preparing foamable styrene polymer particles containing fatty acid compound. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2857341, 21.10.58.—Для приготовления в форме гранул способных вспениваться композиций (КП), содержащих полистирол или сополимеры стирола, КП вымачивают в жидком алифатич. углеводороде, кипящем в пределах 10—80°. КП состоит из 100 ч. полистирола, содержащего 0,5—2,0 ч. равномерно распределенной жирной к-ты или ее производных. Применяют а) гомополимеры стирола (I), винилтолуола (II), *n*-этилстирола (III) или 2,4-диметилстирола (IV), б) сополимеры, состоящие в основном из, по крайней мере, двух мономеров типа I, II, III, IV или α-метилстирола (V) и в) сополимеры $\geqslant$85 вес.% мономера типа I или V и их смеси с 15 вес.% бутадиена. Применяют жирные к-ты, содержащие 12—20 атомов С, соли и сложные моноэфиры этих к-т. Гранулы полимерной композиции имеют в средне[м] размер < 10 меш. Напр., 1 ч. стеариновой к-ты (VI) смешивают с 100 ч. полистирола с мол. в. 65 000. Тонко-измельченную смесь пропускают через экструдер для равномерного распределения VI в смоле. После экструдера размер гранул составляет 8—20 меш. Измельченный полимер, содержащий стеариновую к-ту, вымачивают в *н*-пентане при 25° при перемешивании в течение 24 час. Полистирол, содержащий VI, впитывает почти в 2 раза больше пентана, чем полистирол, не содержащий VI.

Ф. Абел[ь]

**6П162. Способ получения покрытий из пенопластов на тканях, коже и металлах.** Procédé pour l'obtention sur un support d'un revêtement cellulaire à base de résine, et produits obtenus. [Félix Lauer]. Франц. пат. 1168781, 16.12.58.—Патентуется способ получени[я] тонких покрытий из пенопластов на тканях, кожаны[х] лентах или листах и металлич. пластинах. В пленкообразующий полимерный продукт добавляют летучи[е] р-рители. Эту смесь наносят на основу и затем подвергают термич. обработке и/или прессованию. Напр., покрывают ткань смесью (в ч.) из поливинилхлорид[а] или винильного сополимера 100, пластификатор[а] 50—80, летучего р-рителя (ксилол, диизобутилкето[н] и т. д.) 5—25, пигмента 10—25, стабилизатора 1—[…] Пленку подвергают затем термич. обработке, нагрева[я] ее в туннельной печи горячим воздухом при т-р[е] 150° (время обработки зависит от толщины нанесен[]ной пленки). Испаряющаяся жидкость вызывает обр[а]зование пор. По выходе из печи лента каландруется [и] ей придают гладкую или зернистую поверхность.

В. Толстогуз[ов]

**6П163. Огнеустойчивые пропитки для поропласт[ов].** Landler Yvan, Level Pierre. Procédé pour igni[]fuger des objets en matière plastique cellulaire. [Poly[]plastic]. Франц. пат. 1163425, 25.09.58.—Пластическ[ие] материалы, напр. полистирол (торговая марка «Стиро[]пор»), до образования ячеистой структуры обрабаты[]вают р-ром 1,1,2,2-тетрабромэтана в р-рителе, в кото[]ром пластич. материал не растворяется (напр., в мета[]ноле). Напр., на 1000 вес. ч. полистирола использу[ют] 20 ч. р-ра, содержащего 20 ч. метанола и 7,5 ч. 1,1,2,2-тетрабромэтана. Полимер выдерживают 12 час. погру[]женным в р-р в закрытом сосуде при т-ре ~20° [и] атмосферном давлении, затем испаряют метанол.

Ю. Василь[…]

**6П164. Формование изделий, в частности емкост[ей] из пластмасс.** Procédé de moulage d'objets, notammen[t] de récipients en matière plastique. [Vittorio Vincen[zo] Baglietto, Bernardo Baglietto, Nicodemo Picchiotti, Jean Pierre Saint-Amour de Chanaz]. Франц. пат. 116263[…], 16.09.58.—Для изготовления тюбиков из пластмасс [с] колпачком с винтовой нарезкой корпус тюбика и [кол]пачок, заготовленные заранее, вкладывают в форм[у], куда вводят нагретый термопластичный материал, о[б]разующий наконечник с винтовой нарезкой, соотве[т]ствующий колпачку, и конич. часть, присоединяему[ю] к корпусу тюбика, после чего обе детали извлекают [из] формы. Приведены схематич. разрезы устройства

Ю. Васил[ь…]

**6П165. Способ изготовления изделий из винильн[ых] смол.** Chupa John C. Method and apparatus for manu[]facturing articles from vinyl resins. [The Barr Rubb[er] Products Co.]. Пат. США 2885733, 12.05.59.—Полые из[де]лия из смеси поливинилхлорида или другой винильн[ой] смолы с пластификатором получают в разъемной ф[ор]ме (Ф), имеющей в нижней части отверстие (ОТ). Ф подогревают и через ОТ подают в нее жидку[ю] смесь до заполнения полости Ф. По истечении вре[ме]ни, необходимого для сплавления прилегающей [к] стенкам смолы с образованием однородного сл[оя], оставшуюся смесь через ОТ сливают так, чтобы пос[ле] закрытия ОТ крышкой над последней осталось бы […]

мого смеси. Затем т-ру Ф несколько повышают для сплавления всей находящейся в Ф смеси, после чего Ф охлаждают, размыкают и извлекают полученное полое изделие. Процесс ведут на роторном станке с применением нескольких однотипных форм.

С. Вуколов

**6П166. Изготовление литых вогнутых оптических линз из синтетических смол.** Мацумото Акира, Имаока Така. Японск. пат. 3983, 20.06.57.—Патентуемая установка для изготовления вогнутых оптич. линз из синтетич. смол представляет собой цилиндрич. ванну, разделенную кольцевой перегородкой на две камеры: внешнюю (I) и внутреннюю (II). Камера II при помощи вогнутой перегородки также делится на две камеры: нижнюю (III) и верхнюю (IV). Сверху ванна герметически закрыта колпаком. В камеры III и I заливают предварительно полимеризированный р-р, напр. р-р сложного эфира метакриловой к-ты, удаляют пузырьки содержащегося в нем воздуха и проводят обычным методом полимеризацию этого р-ра (путем нагревания, при необходимости с добавлением ускорителя полимеризации). По мере полимеризации объем р-ра в камере III начинает уменьшаться, тогда из камеры I через отверстия в кольцевой перегородке, разделяющей камеры I и II, поступает свежий р-р и таким образом объем р-ра в III все время поддерживают на необходимом уровне и осуществляют постепенное формование линзы. Патентуемая установка может быть использована также для формования из синтетич. смол любых предметов, имеющих вогнутую поверхность. Приведена схема установки.

М. Киршпа

**6П167. Способ бисерной коагуляции латекса.** Procédé de coagulation en perles des latex. [Solvay & Cie]. Бельг. пат. 553742, 29.01.60.—Поливинилхлорид или сополимеры винилхлорида (I) с винилиденхлоридом или акрилонитрилом (II) в форме латекса распыляют до состояния мелких капель в воздушной среде, содержащей ~5% газообразного HCl, или в неводн. жидкости, слабо или совсем не растворяющей латекс полимера. Коагуляцию осуществляют за счет нагревания, замораживания и/или действия электролита, напр. HCl, $CaCl_2$ и др., растворенного в жидкости. Продукт в виде сферич. частиц диам. 0,2—0,5 *мм* собирают в нагретом водн. р-ре HCl или $CaCl_2$, промывают водой и сушат при 80°. Для повышения механич. прочности частицы после коагуляции подвергают термич. обработке при т-ре, близкой к т-ре плавления или размягчения полимера. Пример. 34%-ный латекс сополимера 85% I и 15% II диспергируют путем механич. размешивания в петр. эфире, содержащем HCl, до состояния мелких капель; после коагуляции частицы полимера суспендируют в течение 8 мин. в воде при 115° под давлением, затем отжимают и сушат. Для придания продукту прозрачности его подвергают быстрому прогреву во вращающемся барабане при т-ре, близкой к т-ре плавления полимера.

Ю. Марголина

**6П168. Метод сваривания пластин пенопласта между собой или с пластиной из другого пластика.** Newman Victor. Method of welding together sheets of plastic foam or a sheet of plastic foam and a sheet of some other plastic. [Advance Plastics Pty Ltd]. Австрал. пат. 214947, 20.12.56.—Для сваривания пластин (ПЛ) из термопластич. пенопласта между собой или с ПЛ из какого-либо другого термопластич. материала (вдоль их узкой части) ПЛ укладывают на жесткое основание и прикладывают сваривающий электрод к ПЛ из пенопласта или к ПЛ из другого пластика под давлением, необходимым для того, чтобы полностью или по крайней мере в значительной степени удалить воздушные зазоры в пене, примыкающей к месту сварки; применяют ток высокой частоты и низкого напряжения. Напр., на металлич. плиту последовательно укладывают лист изоляционного материала, ПЛ из термопластич. пенопласта и ПЛ из поливинилхлорида и покрывают теплоизоляционным материалом (льняное полотно). Применяемый электрод, имеющий форму лезвия ножа, монтируют на основе, которая прикреплена к головной части пресса. Электрод присоединяют к высокочастотной сети с потребляемой мощностью до 500 *вт*. Для сварки применяют высокочастотный ток (до 80 млн. периодов в секунду). Давление пресса (до 270 *кг*) передают через его головную часть на теплоизоляционное полотно. Подачу тока и давление поддерживают ~40 сек. В процессе сваривания электрод разрезает теплоизоляционный материал, ПЛ из поливинилхлорида и пенопласта и сваривает при этом кромки термопластич. материалов в месте разреза. Потребляемая мощность, давление и время сваривания зависят от площади свариваемой поверхности.

Ф. Абель

**6П169. Сварка изделий из термопластических смол.** Суда Кадзуо). [Сэкисуй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3127, 27.05.57.—Источник ИФ-лучей помещают в фокусе вогнутого отражательного зеркала. Лучи, отражаясь, проходят через линзу, установленную с другой стороны зеркала, и фокусируются в точке, в которой должны быть сварены детали из термопластич. смолы. Приведена схема технологич. процесса сварки деталей из термопластич. смол.

М. Киршпа

**6П170. Сварка полых изделий из синтетических смол.** Нитино Масатэру. Японск. пат. 3129, 27.05.57.—При сварке (СВ) труб (Т) из синтетич. смол, напр. из полиэтилена, внутрь Т в месте их СВ друг с другом вставляют стержни диаметром, равным внутреннему диаметру Т, из какого-либо легко разрушаемого от удара или потоком воды материала. После СВ эти стержни разрушают, слегка постукивая по Т в месте СВ, и удаляют их из Т, затем пропускают по Т воду или водн. суспензию какого-либо абразива и вымывают из Т остатки стержней, причем одновременно полируют внутреннюю поверхность Т. Патентуемый метод СВ предотвращает деформацию Т в месте их СВ и сужение внутреннего диаметра Т, что может иметь место вследствие проникновения в Т расплавленной смолы в процессе СВ.

М. Киршпа

**6П171. Способ ремонта обивочного материала, изготовленого из винильного пластика.** Mulkey Troy F. Method of mending vinyl plastic upholstered seats. Пат. США 2855338, 7.10.58.—Повреждения в обивке мягкой мебели, изготовленной из нанесенного на ткань слоя пластмассы на основе винильных смол, заделывают путем приваривания заплат из такой же, как и обивка, пластмассы с помощью электрич. нагревателя (в виде паяльника) мощностью 250 *вт*, имеющего заостренный широкий наконечник, нагреваемый до т-ры 175°. Ремонт осуществляют как с полным, так и с частичным снятием обивки с мебели. Перед наложением заплаты место разреза усиливают с внутренней стороны липким пластырем, после чего с лицевой стороны по разрезу в слое пластмасс наконечником прибора делают канавку правильной формы, в которую укладывают вырезанную по форме заплату. Затем с помощью того же прибора заплату сваривают с основным слоем пластмассы. В случае длинных разрезов последние перед наложением заплаты сшивают или стягивают скрепками.

С. Вуколов

**6П172. Пробки из термопластичного материала.** Darbellay Armand. Bouchon en matière thermoplastique. Швейц. пат. 333449, 15.12.58.—Предлагается конструкция пробок из термопластичного материала, напр. из полиэтилена, для закупоривания бутылок. Пробки состоят по крайней мере из трех круговых фланцев, связанных продольной арматурой, имеющей в поперечном сечении Т-образную форму. Приведены схематич. разрезы двух вариантов конструкции.

Ю. Васильев

6П173. **Соединения для труб из синтетических материалов, напр. полиэтилена.** Raccord pour tuyau en matière synthétique, telle que polythène, etc. [G. Pierrard, travaillant sous la raison sociale «Les Mouleurs Associes»]. Бельг. пат. 535591, 5.12.58.—Для соединения труб из синтетич. материалов предлагается конструкция фитинга, имеющего корпус из чугуна, бронзы или другого металла и фланцы, прижимающие к уплотняющим прокладкам с помощью стягивающих болтов и рамок конич. муфты, насаженные на соединяемые концы труб. В качестве соединения может служить вентиль такой же конструкции. Приложены план и разрезы соединения для двух или трех отрезков труб.
Ю. Васильев

6П174. **Приемники из пластмасс.** Récipient en matière plastique. [Bertrand-Marie-Joseph-Charles de Lur-Saluces]. Франц. пат. 1167724, 28.11.58.—Приемник (ПР) для жидких, пастообразных или порошкообразных в-в изготовляют из пластич. материала литьем под давлением или вакуумным формованием. ПР имеет форму конуса, вершина которого, отрезанная ножницами, образует отверстие для выдавливания, разбрызгивания или распыления содержимого ПР. Заполнение ПР производят через его основание, после чего последнее закрывают плоским круглым донышком, приклеиваемым или привариваемым токами высокой частоты. Приведены схематич. рисунки. Ю. Васильев

6П175. **Изготовление продольно изогнутых изделий и заготовок для них из политетрафторэтиленовых композиций.** Schuman Paul D., Chu Edward J. Production of preforms and longitudinally curved articles of polytetrafluoroethylene resin. [Resistoflex Corp.]. Пат. США 2863174, 9.12.58.—Заготовку (ЗГ) из пластмассы для экструзии изогнутых труб (Т), представляющую собой полый цилиндр (Ц), состоящий из 2—3 различных по составу сегментообразных частей (СЧ), получают формованием смесей пигментированного политетрафторэтилена [напр., тефлона TE-3086 (I)] и разбавителя (РБ) [масло высокой очистки (МО) с уд. в. 0,775—0,785 при 15° или смесь лигроина с полиизобутиленом с вязкостью 3—5 *спуаз*]. Кол-во РБ в смеси 14—22%. Смесь политетрафторэтилена и РБ формуют в виде полого цилиндра, из которого удаляют 1 или 2 СЧ. Недостающие СЧ формуют при добавлении РБ в указанную смесь. ЗГ получают, соединяя СЧ с цилиндром. Рецептуры смесей для СЧ: 1) 89,8 *г* I, 0,09 *г* сажи, 24,3 *мл* МО; 2) 90,8 *г* I, 0,09 *г* сажи, 23,1 *мл* МО; 3) 90,8 *г* I, 0,12 *г* сажи, 28,9 *мл* МО. Изогнутые Т с различным радиусом кривизны и постоянным поперечным сечением получают из ЗГ на прессе рамного типа. Скорость экструзии каждой ЗГ из-за отличия в составе образующих частей различна по окружности, вследствие чего происходит равномерное изгибание Т. Полученную Т нагревают сначала до 150—160° для удаления РБ и затем до 375—400° для отверждения.
А. Самохвалов

6П176. **Изготовление труб.** Deck Philip Ronald. Improvements in pipes. [Sharp, Jones & Co. Ltd]. Австрал. пат. 214874, 24.01.57.—Предлагаются аппарат и способ для изготовления армированных труб высокой механич. прочности. Труба состоит из наружного слоя волокнистого материала (асбест, стекло) в виде ровницы, ткани, мата, пропитанного термореактивной или термопластичной смолой (напр., полиэфирной, аллилфенольной, силиконовой, меламиновой, эпоксидной или фурановой) и внутренней несущей трубы (ВТ) из жесткого материала, напр. портландцемента, устойчивого против сульфатов, или глиноземного цемента (также и армированного). Аппарат производит намотку требуемого числа слоев волокнистого материала на ВТ, изготовленную по одному из известных способов, после чего трубу с намоткой помещают для отверждения в печь. Приведены общие виды аппарата.
Ю. Васильев

6П177. **Способ и оборудование для изготовления шлангов.** Stahl Oscar Carl. Hose, and method and apparatus for manufacturing the same. Англ. пат. 820493, 23.09.59.—Для изготовления многослойных шлангов из пластмасс, армированных тканевой оплеткой, выходящий из экструдера чулок из термопластичного материала охлаждают в водяной ванне, затем оплетают хлопчатобумажным или нейлоновым кордом, после чего подают в ванну с подогретым пластификатором. После выхода из ванны чулок с пропитанной пластификатором оплеткой пропускают через вакуумцилиндр (для деаэрации) и через подогреватель подают в ванну с пластизолем, который по выходе чулка из ванны отлагается на его поверхности в виде наружного слоя. Далее с помощью мундштука калибруют шланг по наружному диаметру и путем обогрева при т-ре 165—180° сплавляют частицы пластизоля. Применяют также подогрев чулка перед пропиткой пластификатором и деаэрацию — до сплавления наружного слоя. Приведено несколько вариантов аппаратурного оформления процесса. С. Вуколов

6П178. **Изолирующие оболочки из пластического материала для элементов электротехнических устройств.** Habillage en palstique pour pièce détachée électronique. [Hermès Miquelis]. Франц. пат. 1162018, 8.09.58.—Детали различных электротехнич., радио-, телевизионных и электронных устройств, главным образом конденсаторы, изготовляют, заключая деталь в цилиндрич. изолированную герметичную оболочку из термопластичного материала, напр. из полиамидов (найлон или рильсан). Проводники выпускают через одно или оба донышка, закрывающие цилиндр. Требуемая герметичность создается заливкой предпочтительно из того же термопластичного материала. Основа цилиндра может быть изготовлена также из металла с последующим покрытием слоем пластмассы. Приведены схемы деталей. Ю. Васильев

6П179. **Изготовление элементов покрытий из пластмасс.** Nouveaux modes d'obtention d'éléments plastiques de revêtements, et de leurs applications. [Jacques Dupuis]. Франц. пат. 1162647, 16.09.58.—Патентуется способ изготовления элементов сборных облицовочных покрытий из пластмасс для стен, крыш и т. д. в виде квадратных, прямоугольных или иной формы пластин, соединяемых друг с другом с помощью выступов типа шпонок или шипов и соответствующих им пазов на присоединяемых поверхностях. Получают моющееся, непроницаемое покрытие из заменяемых элементов.
Ю. Васильев

6П180. **Изготовление герметических упаковок из пластмасс.** Perfectionnements aux emballages plastiques étanches, et méthode de fabrication de ces emballages. [Jean Frechtmann, William Treu]. Франц. пат. 1167682, 27.11.58.—Герметическую упаковку из термопластичного материала, напр. полиэтилена или поливинилхлорида для летучих жидкостей изготовляют путем склеивания двух или более слоев пластика в виде концентрич. трубок. Для разделения трубки на отдельные секции по заполнении определенными дозами в-ва производится сварка с образованием двух параллельных швов по линии раздела, между которыми образуется зона ослабленной прочности, позволяющая осуществлять отрыв одной секции от другой без повреждения. Приведены конструкция и чертежи общих видов и узлов аппарата для изготовления упаковки.
Ю. Васильев

6П181. **Остекление с помощью пластмасс.** Wührer Karl. Kunstverglasung. Пат. ФРГ 1041219, 2.04.59.—Стекла зажимают пружинящими профилированными элементами из пластмассы (ПЭ), закрепляемыми на несущей, преимущественно металлич., решетке, к которой ПЭ можно дополнительно приклеивать. Несущая решетка (НР) может иметь форму двутаврового профиля, на вертикальной балке которого имеет-

ся треугольная насадка, профиля со стреловидной насадкой или вертикального прямоугольника с круглыми или овальными утолщениями на обоих концах. Для создания дополнительного уплотнения стекла могут вставляться в полоски из пенопласта, прикрепленные к ПЭ и снабженные посредине продольной прорезью. ПЭ по крайней мере в одном месте могут иметь уменьшенную толщину (паз), вследствие чего они пружинят при соединении с НР. Паз, после закрепления ПЭ, заполняют жестким материалом — вставляют в него планки соответствующей формы или заливают его отверждаемой пластмассой. Патентуемая конструкция позволяет производить замену стекол без разбора НР. М. Альбам

**6П182. Формование инкрустированных изделий из пластмасс.** Procédé de moulage à motifs incorporés d'objets en matière plastique. [Ateliers Charles Vauchier & Fils]. Франц. пат. 1163468, 26.09.58.—Для изготовления кубиков, игральных костей и подобных изделий из пластмасс с инкрустированными цифрами или рисунками получают заготовку в предварительной форме в виде шара или куба с выступами, предназначенными для рисунка, и окончательно формуют изделия с одновременным нагнетанием пластмассы другого цвета, образующей прочный, неистираемый рисунок. Приведены поясняющие иллюстрации. Ю. Васильев

**6П183. Очистка безосколочного стекла.** Callahan William A. Safety glass cleaning. [Detrex Chemical Industries, Inc.]. Пат. США 2878188, 17.03.59.—Для очистки от масла безосколочного стекла (слоистого материала, содержащего лист из смолы или пластика между двумя слоями стекла) после термич. обработки в автоклаве с маслом, поверхность стекла обрабатывают сильной струей водн. р-ра, содержащего однозамещенный фосфат Na и $H_3PO_4$, имеющего pH 3—7 (4—4,5), с добавлением малых кол-в поверхностноактивных в-в типа феноксиполиоксиэтиленэтанола, додецилбензолсульфоната Na, алкилбензоксиполиоксиэтиленэтанола, Na-соли этилендиаминотетрауксусной к-ты и алкиларилэфира полиэтиленгликоля. Напр., разбавляют водой в соотношении 1 : 130 смесь 89% однозамещенного Na-фосфата, 4% $Na_2SO_4$ (безводн.) и 7% $H_3PO_4$ (технич. 75%-ная) и в виде струи направляют ее на поверхность стекла. Процесс особенно применим для очистки стекол с криволинейной поверхностью, напр. ветровых стекол автомашин. Ю. Васильев

**6П184. Способ изготовления зубных протезов.** Erdle Paul H., Feagin Roy C. Process of making dental parts. [Austenal, Inc.]. Пат. США 2859088, 4.11.58.—Для изготовления зубных протезов (ЗП) из жидких полимеризующихся органич. материалов (ПМ) получают термопластичную форму (Ф) из гелеобразующего гидрофильного коллоида (агар-агара, альгинатов, желатины, пектина и др.), размещают в Ф искусств. зубы, заливают в полученную Ф и частично полимеризуют ПМ при т-ре $\sim$20°; извлекают затвердевший ЗП из Ф и окончательно отверждают его при нагревании. В качестве ПМ применяют стирол, метил- и этилметакрилаты, диметилметакрилат этиленгликоля, эпоксидные смолы, винилтолуол, дивинилбензол, триаллилцианурат, диаллилфталат, р-ры алкидных смол в перечисленных соединениях или р-ры полимеров и сополимеров указанных соединений в стироле или метилметакрилате. При использовании эпоксидной смолы Ф покрывают защитным слоем сополимера винилхлорида с винилацетатом. Можно применять композиции, содержащие ПМ и катализаторы (перекиси бензоила или метилэтилкетона), пигменты ($TiO_2$) и наполнители (стекловолокно, $SiO_2$, асбест). По предлагаемому способу устраняется влияние усадки материалов на качество ЗП, исключаются полировка протезов, а также применение давления при формовании и возможность поломки при отделении ЗП от Ф. Напр., 100 ч. жидкой эпоксидной смолы, полученной конденсацией 4,4'-дигидроксидифенилдиметилметана с эпихлоргидрином, с вязкостью 500—1500 *спуаз* смешивают с 10—12 ч. диэтилентриамина. Смесь заливают в Ф из гидрофильного коллоида, защищенную покрытием, и отверждают при т-ре $\sim$20° в течение 2 часов. А. Самохвалов

**6П185. Укупорка из пробки, заключенной в оболочку.** Joint en liège enrobé. [Pierre Gilardenghi]. Франц. пат. 1159418, 27.06.58.—Герметичную укупорку для бутылей и т. п. изготовляют из целой пробки или агломерата пробковой крошки, заключенной при 140—150° в тонкую оболочку из полиэтилена. Ю. Васильев

**6П186. Композиция, содержащая синтетический полимер, растворитель и неорганический наполнитель, применяемая в зубопротезной технике.** Taub George. Dental composition comprising synthetic polymer, solvent therefor, and inorganic filler. Пат. США 2877199 10.03.59.—Препарат для футеровки и покрытия мякоти в полости зуба перед внесением зубного цемента и металла или другого наполнителя изготовляют из смеси, содержащей 3—30 вес.% полимеров метил- или этилметакрилата, их сополимеров, полимеров винилхлорида или винилацетата, их сополимеров или полистирола в 33—78% нераздражающего р-рителя, напр. метилэтилкетона или $CHCl_3$, 10—42,5% $Ca(OH)_2$ и 0,2—2,75% тонко раздробленной бентонитной глины («Бентон 18»). Ф. Псальти

**6П187. Производство имитаций жемчужных бус литьем пластического материала.** Procédé de fabrication de perles fines nacrées imitation en matière plastique injectée. [Verna & Cie]. Франц. пат. 1157058, 27.05.58.—Гранулы для изготовления искусств. жемчуга получают литьем пластич. материала (напр., полистирола) в соответствующую форму; затем для устранения шва полученные бусы обрабатывают между двумя дисками диам. 35 *см*, вращающимися с разными скоростями в противоположные стороны. В начале процесса применяют диски, оклеенные наждачной бумагой, и в конце — фетром. Далее следует сухая полировка во вращающемся со скоростью 15—20 об/мин сосуде, куда засыпают 1 ч. бус и 3 ч. абрикосовых косточек. Перед покрытием перламутровым слоем бусы диаметром до 8 *мм* предварительно нанизывают на нить, а более крупные наклеивают на стебельки; затем их последовательно погружают 1) в 6%-ный р-р коллодия в 96%-ном спирте, 2) троекратно с просушкой после каждого погружения, в р-р 60 *г* пастообразной «жемчужной» (восточной) эссенции (водн. экстракт рыбьей чешуи, обработанный амилацетатом) и 3 *г* касторового масла в 1 *л* коллодия и 3) в р-р 20 *г* указанной эссенции и 1% амилацетата в 1 *л* коллодия. В. Васильев

**6П188. Композиция для формования моделей для зубных протезов.** Perfectionnements apportés aux substances pour la préparation de moules destinés à l'obtention de modèles servant à la fabrication des appareils de prothèse dentaire). [Soc. Pyramid]. Франц. пат. 1157059, 27.05.58.—Композицию для моделей зубных протезов готовят из 20—40% пищевой желатины, 10—50% глицерина и воды с добавлением в качестве консервирующего в-ва метил-*n*-оксибензоата и, если требуется, красителя. Модель легко извлекается из формы без повреждения, что допускает повторное ее использование. Напр., расплавляют на водяной бане смесь 330 *г* пищевой желатины, 220 *г* глицерина, 520 *г* воды, 5 *г* метил-*n*-оксибензоата (торговая марка «Презерваль») и 0,1 *г* красителя. Смесь с т. пл. 40—50° нагревают до т-ры не выше 70° и перед отливкой в форму охлаждают до 40°. Для компенсации потерь при испарении в этом случае на 425 *г* используемой массы добавляют 12 *мл* р-ра 5 *г* глицерина, 4 *г* воды, 1 *г* презерваля и 0,001 *г* красителя в 1 *л* воды. Ю. Васильев

**6П189. Изготовление тюбиков из пластмасс.** Procédé de préparation de gaines en matière plastique et les moyens pour son exécution. [Valer Flax]. Франц. пат.

1165438, 24.10.58.—Трубка (Т) из пластич. материала, являющаяся полуфабрикатом при произ-ве упаковочных тюбиков, выйдя из фильеры, пропускается между двумя валиками, твердым и эластичным, находящимися на достаточном расстоянии от фильеры для предотвращения слипания стенок Т. В Т вводят стерилизованный газ или воздух и конец ее герметически закрывают (напр., запаиванием), после чего валики отжимают весь газ во вновь поступающие участки Т; Т выходит сплющенной и освобожденной от газа, что позволяет наносить на ее поверхность требуемые надписи или орнамент. Печатание или тиснение производится одним или обоими отжимающими валиками. Даны поясняющие рисунки. Ю. Васильев

**6П190. Изготовление футляров из листового синтетического материала.** Procédé pour l'obtention d'un nouvel étui réalisé à partir de résine synthétique en feuilles, étui en résultant. [Jacques Senator]. Франц. пат. 1165319, 21.10.58.—Футляры, напр. для сигарет, изготовляют из куска раскроенного соответствующим образом термопластичного материала, который сваривают с применением различных электродов в зависимости от формы свариваемой поверхности. Приведены схемы. Ю. В.

**6П191. Изготовление пуговиц из синтетических смол.** Ясумото Такао, Ясумото Хидзо, Нимото Эйити [Нихон ботан когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3390, 6.06.57.—В форму (Ф) вводят порошок или таблетку из синтетич смолы определенного цвета, поверх помещают порошок или вторую таблетку из синтетич. смолы другого цвета, все это слегка утрамбовывают, сверху накладывают штамп с выгравированным на его поверхности рисунком или узором, Ф помещают под пресс и в течение $\sim 20$ сек. прессуют в холодном виде или при нагревании. После этого Ф вынимают из-под пресса, снимают верхний штамп, поверх отштампованной пуговицы помещают в Ф новый слой порошка или новую таблетку из синтетич. смолы какого-либо цвета, отличного от цвета первых двух слоев, сверху вновь накладывают указанный штамп, Ф подают под пресс и в течение $\sim 30$ сек. прессуют в холодном или горячем виде. М. Киршпа

**6П192. Ионообменные смолы, обладающие селективностью по отношению к ионам калия.** Накадзава Харуо, Оками Ясухару, Мидзутани Юкио. [Токуяма сода кабусики кайся]. Японск. пат. 3399, 3400, 6.06.57.—Пат. 3399. Смесь 10 *г* воды, 20,9 *г* $n$-$O_2NC_6H_4OH$ и 17,4 *г* $n$-$HOC_6H_4SO_3H$ обрабатывают при 50° 6 *г* параформальдегида (I) и нагревают 20 час. при 80—100° с 2 *мл* конц. $H_2SO_4$. Через 5 *г* полученной твердой смолы (10—24 меш) пропускают 1 *л* воды, содержащей 5,85 *г* NaCl и 7,45 *г* KCl; при этом смола поглощает 0,0003 моля K и Na на 1 *г*, а кол-во поглощенного K составляет 0,00027 моля на 1 *г* смолы.

По пат. 3400. Смолу получают нагреванием смеси 9 *г* воды, 18,1 *г* $n$-$O_2NC_6H_4OH$, 17,4 *г* $n$-$O_2NC_6H_4SO_3H$ и 5,5 *г* I с 2 *мл* конц. $H_2SO_4$ при 80—100° в течение 20 час. Поглощение полученной смолой K и Na происходит в соотношении 83,7 : 16,3. Э. Тукачинская

**6П193. Мембраны из ионообменных смол.** Цунода Йосио, Цугиёси Наоми, Ватанабэ Масааки, Эхара Рё, Мисуми Тэруюки (Асахи касэи когё кабусики кайся). Японск. пат. №№ 4142, 4143, 4144, 4145, 4146, 24.06.57.—Пат. 4142. Мембраны с высокой избирательной проницаемостью получают сульфированием матриц, изготовленных блочной полимеризацией из полиолефиновых соединений и частично полимеризованного стирола. Напр. (в ч.) 80 стирола нагревают 3 часа при 80° в атмосфере $N_2$ до полимеризации 2% исходного материала. К полученному р-ру прибавляют 20 бутадиена, 20 диметилфталата (пластификатор) и 0,8 перекиси бензоила (катализатор). Блок-полимеризацию р-ра проводят 96 час. при 80° и затем 72 часа при 95°. Из полученного продукта вырезают мембрану толщиной 0,2 *мм* и обрабатывают ее спиртом для извлечения пластификатора, а затем сульфируют 72 часа при 25° в суспензии соли диоксана (I) в дихлорэтилене (II), содержащей $SO_3$. Указанную соль I получают, постепенно вводя 980 $SO_3$ в 3500 II и 1056 I при 0—4°; продукт промывают с помощью II и хранят в насыщ. водн. р-ре NaCl. Число переноса $Na^+$-ионов в 1,5 н. водн. р-ре NaCl при 15° составляет 0,81; уд. электропроводность в 0,5 н. р-ре при 25° $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. Пластификатор можно вводить в процессе частичной полимеризации стирола.

В пат. 4143 описано получение мембран, обладающих избирательной проницаемостью для анионов, из аминированных анионообменных смол. Вместо сульфирования мембраны нагревают в хлорметиловом эфире 1 час при 50°, охлаждают до $\sim 20°$, после чего прибавляют $ZnCl_2$ и выдерживают 7 час. при 25° и 49 час. при $\sim 20°$. Затем мембраны промывают водой, сушат и аминируют, нагревая их в смеси диметилпропаноламина и воды Число переноса $Cl^-$-ионов в 1,5 н. водн. р-ре NaCl 0,85; уд. электропроводность в 0,5 н. р-ре $25 \cdot 10^{-3}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$.

Пат. 4144. Нерастрескивающиеся катионообменные мембраны большого размера получают сульфированием матриц, полученных из поливиниловых ароматич. и (или) полиолефиновых соединений и частично полимеризованных моновинильных ароматич. и (или) моновинильных алифатич. соединений. Напр. (в ч.), 400 стирола подвергают частичной полимеризации (12 час. при 100° в атмосфере $N_2$); к полученному р-ру прибавляют 40 дивинилбензола, 60 этилстирола, 120 диметилфталата и 0,4 перекиси бензоила, после чего смесь тщательно перемешивают и полимеризуют в р-ре в атмосфере $N_2$ (20 час. при 100°). Получают массовые блоки просвечивающего материала. Мембраны выдерживают 2 часа в II и сульфируют так, как указано выше. Число переноса $Na^+$-ионов 0,80; уд. электропроводность $30 \cdot 10^{-3}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$.

Пат. 4145. Мембраны, вырезанные из массивных просвечивающих блоков, погружают в хлорметиловый эфир на 1 час при 50°, затем охлаждают до $\sim 20°$, прибавляют $ZnCl_2$ и р-р перемешивают 17 час. при 24°. Мембраны оставляют на 50 час., промывают ацетоном и водой, аминируют, нагревая 7 час. в смеси диметиламиноэтанола и воды, промывают водой и затем 0,5 н. водн. NaCl. Полученные мембраны имеют число переноса $Cl^-$-иона 0,85 и уд. электропроводность $25 \cdot 10^{-3}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$.

В пат. 4146 описаны мембраны из катионообменных смол в форме карбоновой к-ты. Напр. (в ч.), 400 этилакрилата подвергают частичной полимеризации (14 час. при 65°) в атмосфере $N_2$. К полученному р-ру прибавляют 80 технич. дивинилбензола (содержащего 60% этилстирола) и 140 ч. диэтилфталата и проводят блок-полимеризацию (19 час. при 70° и 6 час. при 100°). Мембрану, вырезанную из блока, обрабатывают спиртом в течение 24 час. для удаления пластификатора, сушат при 60° и обрабатывают 72 часа 2 н. спирт. р-ром NaOH. Получают мембрану, характеризующуюся избирательной проницаемостью для катионов; число переноса $Na^+$-ионов 0,80; уд. электропроводность $20 \cdot 10^{-3}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. В процессе частичной полимеризации этилакрилата может быть введен пластификатор. Э. Тукачинская

**6П194. Мембраны из ионообменных смол.** Кувада Цутому, Йосикава Садао. [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 4590, 4591, 6.07.57.—Пат. 4590. Сополимер ароматич. соединения, напр., стирола, винилтолуола, винилксилола, этилстирола, диэтилстирола или винилнафталина, с алифатич. соединением (бутадиеном или изопреном) сульфируют и получают катионообменные мембраны. Напр., сополимер стирола и бутадиена (50 : 50) вальцуют при

…—70°; получают мембрану толщиной 0,4 *мм*, которую сульфируют с помощью $H_2SO_4$, прополаскивают водой и обрабатывают 1 н. р-ром NaCl. Число переноса по отношению к катионам 0,93 (в 0,5—1 н. р-ре NaCl); уд. электрич. сопротивление в 0,5 н. р-ре NaCl 73 *омсм*.

Пат. 4591. Мембрану из указанного сополимера хлорметилируют и аминируют; получают анионообменную мембрану. Последнюю (толщиной 0,15 *мм*) погружают на 12 час. в 5%-ный р-р $AlCl_3$ в хлорметиловом эфире при 20—25°, промывают водой, ацетоном и бензолом и погружают на 10 час. в пиридин при 20—25°. Ионообменная емкость 0,7 *мэкв/г*; конц-ия ионов в мембране 0,9 н. Э. Тукачинская

6П195. **Мембраны из катионообменных смол.** Ацуки Тоссабуро, Итикава Муцу, Ямада Морио. [Токуяма сода кабусики кайся]. Японск. пат. 4596, 6.07.57.—Реакцией 100 *г* $C_6H_5OH$ с 83 *г* 98%-ной $H_2SO_4$ в течение 6—7 час. при 100—110° получают *n*-фенолсульфокислоту, к которой при 30—40° прибавляют 16 *г* воды и 45 *г* параформальдегида. Полученный жидкий продукт конденсации наносят на стекломаты и сушат 7 час. при 90°. Получают мембрану, имеющую число переноса 91,3% (по отношению к $Na^+$-ионам). Э. Тукачинская

6П196. **Мембраны из ионообменных смол.** Сэкино Масаити, Такано Кинъити. [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 4593, 6.07.57.—Смесь (в молях) *n*-фенолсульфоната Na 1, $C_6H_5OH$ 0,7, 35%-ного $CH_2O$ 2,5 и 20%-ного р-ра щелочи 0,3 нагревают 1,5 часа при 90—95°. 100 ч. полученного продукта конденсации и 30 ч. порошка амберлита IR-120 (200 меш) смешивают с усилителем, формуют, нагревают 1 час при 90° и прессуют 1 час при 3 *ат* и 140° до завершения конденсации. Полученная катионообменная мембрана имеет обменную емк. 2,87 *мэкв/г*, число переноса 0,82 (в 0,5—1,0 н. р-ре), уд. сопротивление 31,4 *омсм*. Э. Тукачинская

6П197. **Получение ионообменных стирольных смол, содержащих органические гидразиды.** Эмото Сакаэ, Намики Кадзуко, Андо Макото. [Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 4592, 6.07.57.—К смеси 1 ч. полихлорметилстирола и 10 ч. диоксана прибавляют 0,6 ч. N-диметилглицингидразида (I), нагревают 48 час. при перемешивании на кипящей водяной бане, отфильтровывают смолу, и оставшийся I извлекают диоксаном. Полученный продукт очищают перемешиванием в разб. HCl (к-те). Очищенная смола желтовато-коричневого цвета имеет обменную емкость (по отношению к к-те) 2,24 *мэкв/г*. Э. Т.

6П198. **Получение катионообменных смол.** Нагасава Фудзиро, Сато Токудзиро, Сакаи Харуёси, Такигути Кэйдзи, Сакаи Иосио, Сукэгава Икуо. [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2239, 11.04.57.—Смесь 10 *г* ксилола, 46 *г* стирола и 8 *г* неочищ. дивинилбензола (I) (содержащего 4 *г* I и 3,6 *г* этилвинилбензола) подвергают суспензионной полимеризации в присутствии перекиси бензоила (катализатор) в 400 *мл* 0,05%-ного водн. р-ра поливинилового спирта при непрерывном перемешивании. По истечении 5 час. получают сополимер в гранулах, тщательно промывают его и сушат при 50°. Продукт (10 *г*) измельчают до 20—50 меш, вводят в 50 *г* конц. $H_2SO_4$ и смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 13 час. для сульфирования смолы. Удаляют оставшуюся к-ту и смолу обрабатывают $Na_2CO_3$ для перевода в Na-форму. Обменная емкость полученной смолы ~4,53 *мэкв/г*. Э. Тукачинская

6П199. **Синтетические клеи и их применение.** Rowland Jaffrey. Synthetic resin adhesives and method of using same. [E. M. Cromwell and Co. Ltd]. Англ. пат. 819718, 9.09.59.—Клей приготовляют смешением жидких полиамидных смол (ПС) и эпоксидных смол (ЭС), не содержащих летучих р-рителей и взятых в соотношениях (в вес. ч.) 1 : 2 или 2 : 3. ЭС для изготовления клея получают на основе ди- или эпихлоргидрина и *бис*-фенола. Для регулирования вязкости клея в него вводят безводн. наполнители. ПС и ЭС с наполнителями хранят отдельно и смешивают перед употреблением. Клей применяют для склеивания металлов, дерева, стекла и фенопластов. При склеивании металлов клей наносят на поверхности, соединяют их и прогревают паяльной лампой при т-ре не выше 200°. Л. Рейтбурд

6П200. **Метод приготовления клея из желатинизированного и нежелатинизированного крахмала, фенольного соединения и альдегида.** Corwin John F., Person Francis. Method of preparing an adhesive which comprises reacting gelatinized and ungelatinized starch, a phenolic compound and an aldehyde. [Koppers Co.]. Пат. США 2884389, 28.04.59.—Водоустойчивый в затвердевшем состоянии клей для склеивания переплетов книг получают из водн. р-ра смеси (pH 8—11) крахмала (по крайней мере частично желатинизированного), фенольного соединения (резорцин, метакрезол, флороглюцин, пирокатехин, пирогаллол или 3,5-ксиленол) и альдегида (глиоксаль, параформальдегид, формальдегид, ацетальдегид, бутиральдегид или фурфурол) при 38—46° за 30—60 мин. Фенол применяют в кол-ве 2—20 вес.% от веса крахмала при мол. соотношении между альдегидом и фенолом 1,25 : 1. Напр. (в вес. ч.), смешивают 15 резорцина, 6,88 воды, 300 обработанного хлором крахмала, 27 глины, 8,83 37%-ного р-ра формальдегида и 1,0 30%-ного р-ра NaOH. pH полученной смеси 8,0. При перемешивании т-ру повышают до 60° и поддерживают ее на этом уровне 20 мин. Затем прибавляют еще 17,0 30%-ного р-ра NaOH (pH 10), смесь охлаждают до 43° и добавляют 6,62 формальдегида. При 43° смесь выдерживают 48 час. Получают водоустойчивый в затвердевшем состоянии клей с отличной адгезией. Г. Коловертнов

6П201. **Композиция для склеивания фанеры, содержащая мочевиноформальдегидную смолу, белки и диспергирующие агенты.** Shelton Frederic James, Chervenka Charles H. Plywood adhesive complising urea formaldehyde resin protein and dispersing agent and process for preparing same. [Reichhold Chemicals, Inc.]. Пат. США 2872421, 3.02.59.—Патентуется способ приготовления комбинированного клея из мочевиноформальдегидной смолы (МФС), животных или растительных белков (Б) — соевой муки, альбумина и их смеси — и диспергирующего агента (гидроокиси щел. и щел.-зем. металлов; последние содействуют диспергированию и повышают водостойкость сухой пленки клея). В клеевую смесь вводят также силикат щел. металла (напр., натрия) и сообщающие водостойкость гидрофобные в-ва (напр., $CS_2$, $CCl_4$ или тритиокарбонат этилена). Смолу получают при мол. соотношении формальдегида и мочевины — 1,6—2,8. Вязкость 65%-ного водн. р-ра МФС — в пределах 10—500 *спуаз* при т-ре 20°. Смолу смешивают с белком при соотношении 0,5—2 вес. ч. сухих в-в МФС на 100 вес. ч. Б. pH водн. суспензии смеси МФС и Б $\leqslant$ 10. В водн. суспензию белка вводят $Ca(OH)_2$, добавляют последовательно NaOH, силикат щел. металла (предпочтительно натрия) и р-р $CS_2$ (или другого гидрофобного в-ва). Водн. р-р МФС приготовляют отдельно и вводят в водн. р-р Б вместе с $Ca(OH)_2$ или МФС и Б смешивают с водой одновременно. Время прессования при склеивании фанеры патентуемым клеем 1—4 мин. при ~20° и давл. 5,25—24,5 *кг/см²* (предпочтительно 12,25—17,50 *кг/см²*). Влажность шпона 3—12% (предпочтительно 3—7%). Напр., 188 *г* соевой муки (Prosoy L.), 6 *г* тринатрийфосфата (гидрата) и 6 *г* дистиллированного паром скипидара из соснового масла перемешивают с 350 *мл* воды в течение 10 мин. при ~20°, добавляют 260 *мл* водн. р-ра МФС (Plyamine

SW-1775) и перемешивают в течение 6 мин. Затем последовательно добавляют при размешивании 24 *г* $Ca(OH)_2$, суспендированной в 48 *г* воды, 32 *г* 50%-ного NaOH и 50 *г* силиката натрия; в полученную смесь вводят 3 *мл* смеси $CS_2$ (75 вес.%) и $CCl_4$ и перемешивают в течение 5 мин. Расход жидкого клея при изготовлении фанеры толщиной ~20 *мм* составляет ~70 *г/см*² (для двойного клеевого слоя). Время сборки 15 мин. Время прессования 1—4 мин.
Г. Кончевский

**6П202. Покрытие лент липкими поливинильными смолами.** Сасакисада Мицу. [Нитто дэнки когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4131, 24.06.57.—Для покрытия лент липкими пленками (ПЛ) из винильных смол применяют систему из трех валков. Нужную толщину ПЛ получают путем прокатки заготовки между спаренными валками, имеющими т-ру 150—170°, при которой ПЛ становится липкой. ПЛ вдавливают в ткань ленты, которая подводится через третий валок. Для покрытия лент ПЛ из смол, которые становятся липкими при более низких т-рах, применяют аналогичную систему с т-рой валков 90—100°. Ю. Жмакин

**6П203. Клей для скрепления оптических деталей и способ его приготовления.** Carnall Edward, Jr., Lugert John J. Optical cement and method of making same. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2856379, 14.10.58.—Эквимолярные кол-ва 1,2-пропандиола (I) и бицикло(2,2,1)-5-гептен-2,3-дикарбоксильного ангидрида (II) смешивают с ~0,01% гидрохинона (III); полученную смесь (СМ) нагревают до ~205—210° в течение 9—12 час. в атмосфере инертного газа, причем нагревание продолжают до тех пор, пока кислотное число (КЧ) образующегося ненасыщ. полиэфира (НП) будет равно 14—17. Далее смешивают равные кол-ва (напр., по 1 ч.) НП и диаллилбензолфосфата (IV); в полученную СМ вводят ~3% перекисного катализатора полимеризации (КТ), нагревают до гелеобразования и охлаждают до ~20°; затем перемешивают до гомог. состояния ~2 ч. гелеобразной и ~3 ч. негелеобразной полиэфирной СМ. Получаемый гелеобразный клей применяют в произ-ве оптич. приборов и др. С помощью клея можно фиксировать элементы стеклянных линз, подлежащих склеиванию, в нужном положении относительно друг друга без применения механич. вспомогательных средств (напр., зажимов). Вместо IV применяют: а) диаллилфталат (V) (смешивают примерно равные кол-ва гелеобразной и негелеобразной полиэфирдиаллилфталатной СМ) или б) 2 ч. IV и 1 ч. хлорированного бифенила (100% гелеобразной и 100—150% (100—1000%) негелеобразной СМ). Клей приготовляют также путем смешения равных кол-в *н*-бутилметакрилата (VI) и диаллилдиэтиленгликолькарбоната (VII) в присутствии 3% КТ и 1,5% СМ, *n*-дивинилбензола и 1,4-этилвинилбензола в соотношении 3 : 1. В этом случае одну порцию СМ нагревают до образования твердого геля (Г), а другую — до образования рыхлого Г и гомогенизируют примерно равные порции обоих Г. Клей можно получать также из гомог. СМ, состоящей из а) ~40—60% диаллилового соединения (напр., IV, V, VII) и б) ~60—40% ненасыщ. полимеризуемым соединением (напр., НП), получаемым при взаимодействии II с двухатомным спиртом, или СМ VI с небольшим кол-вом дивинильного мономера и КТ. Нагревают СМ до образования рыхлого Г, охлаждают до ~20°, затем добавляют ~25—1000% этой же СМ, не подвергнутой нагреванию, и СМ гомогенизуют. Напр., эквимолярные кол-ва I и II смешивают с III; полученную СМ нагревают до 205—210° в атмосфере $N_2$ или $CO_2$ в течение 9—12 час. до достижения КЧ 14—17. 1 ч. полученного НП смешивают с 1 ч. IV в присутствии 3% перекиси бензоила. 2 ч. полученного р-ра нагревают в масляной бане при 70° до гелеобразования. Г сразу же охлаждают до ~20°. К нему добавляют 3 ч. первоначального р-ра и гомогенизируют композицию до образования дисперсии, содержащей частицы Г очень малого размера. Захваченный дисперсией воздух удаляют вакуумированием (1—5 мм). Склеенные детали не смещаются с установленного положения. После установки детали помещают в печь (при 70°) для завершения полимеризации. Д. Бронз

**6П204. Клейкие ленты.** Lavanchy Patricia, Bjerregaard, Sonnichsen Harold M., McElroy John F. Adhesive tapes. [Johnson & Johnson]. Пат. США 2886467, 12.05.59.—Патентуется способ получения склеивающих лент путем нанесения на целлюлозный носитель грунтовочного слоя из смеси 1—50 ч. поли-функционального изоцианата $R(NCO)_x$ (I), где $x \geqslant$ и R — алифатич. или ароматич. радикал, и 100 ч. НК или СК. Смесь наносят на пленку из регенерированной целлюлозы или целлофана в кол-ве 0,4—20 *г/м*² и выдерживают от 8 сек. до 8 дней при 20—150° в зависимости от применяемого перекисного катализатора. Напр., 120 ч. НК в 480 ч. толуола смешивают с 24 ч. метилен-*бис*-4-фенилизоцианата и 6 ч. гидроперекиси кумола, смесь нагревают до 95° и охлаждают; тонким слоем смеси покрывают целлофан или ацетат целлюлозы и через 2—3 дня наносят слой клея. Ф. Псальт

**6П205. Клейкий листовой материал.** Ulrich Erwin W. Pressure-sensitive adhesive sheet material. [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2884126, 28.04.59.—Для получения клеящего гибкого листового материала пленку из целлофана, ацетата целлюлозы или найлона покрывают слоем клея, содержащего сополимер эфира акриловой к-ты с алиф. спиртом с 1—12 атомами С и 3—12% мономера тип. акриловой, метакриловой, итаконовой к-ты, акриламида, метакриламида, акрилнитрила или метакрилнитрила. Для получения эфира применяют алифатич. спирты (кроме третичных): *н*-бутанол, *н*-пентанол, *изо*-пентанол, 3,5,5-триметилгексанол, гептанол-3, изооктанол и т. п. Напр., смесь (в ч.) 150 этилацетата, 96 изооктилакрилата, 4 акриламида и 0,37 перекиси бензоила (I) продувают $N_2$ и нагревают до 55°. Полимеризация начинается по истечении ~1 часа. Через 3—4 часа и затем через 7—8 час. добавляют по 0,25 I и продолжают нагревание еще 6 час., затем продукт разбавляют гептаном до получения покровной вязкости. Нанесением на целлофан слоя сополимера получают после сушки клейкую ленту.
Ф. Псальт

**6П206. Приклеивание винипласта.** Танака Т... кара, Токусуми Тадаити. [Санкё кагаку ко... кабусики кайся]. Японск. пат. 6891, 29.08.57.—Склеиваемые поверхности древесины и поливинилхлоридной пленки покрывают 45%-ной эмульсией сополимера $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$, $CH_2{=}CHCOOCH_3$ и $CH_2{=}C(CH_3)$-COONa (50 : 50 : 7), соединяют и сушат при ~20°. Прочность клеевого шва 760 *г* при ширине полоски 10 *мм*.
Э. Т.

**6П207. Липкая лента.** Bande adhésive. [Les Rubans Sander (Soc. à responsabilité limitée)]. Франц. пат. 1170449, 14.01.59.—Липкую ленту, обладающую повышенной прочностью, изготовляют из пластич. материала, из бумаги или ткани, упрочненных с нелипкой стороны волокном, тесьмой и т. п. Армирующий материал скрепляют с основой склеиванием, вдавливанием и т. п. Приведены поясняющие рисунки. Ю. Васильев

**6П208. Крепление пленок из винильной смолы к резине.** Nakamura Gunji, Sugimoto Kikuo, Tansho Ichiro. Японск. пат. 4137, 24.06.57.—На поверхности соединяемых предметов — винильной пленки и резинового изделия — наносят р-р 5 *г* синтетич. каучука и 2 *г* S в 100 *г* $CH_3COOC_4H_9$, 100 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ и 50 *мл* $CH_3COOCH_2COC_2H_5$. Клеевой шов нагревают при 120° под давл. ~5 *кГ/см*².
Э. Тукачинская

**6П209. Диоксиэтилэтилендиамин в качестве антистатического агента для винильных полимеров.** Coler Myron A., Louis Arnold S. Polymers of vinylidene

monomers, destaticized with dihydroxyethyl ethylene diamine. Пат. США 2891031, 16.06.59.—С целью уменьшения накопления статич. зарядов при переработке полиметилметакрилата, полиэтилена, поливинилхлорида, смесей полибутадиена с полистиролом и др. используют 1—5 вес.% N,N′-ди-(2-оксиэтил)этилендиамина. Патентуемый антистатич. агент не препятствует получению прозрачных изделий из полистирола.

С. Басс

**6П210. Сообщение дезинфецирующих свойств формованным изделиям.** Billings Orman B. Imparting anti-microbial properties to formed articles. [Johnson & Johnson]. Пат. США 2880129, 31.03.59.—Формованным изделиям из линейных конденсационных синтетич. полимеров, напр., поламидов, придают дезинфицирующие свойства обработкой водн. р-ром, содержащим арилртутное соединение (0,001—0,5 ч. на 100 ч. воды) и фенол, хлорфенол или крезол (0,5—10 ч. на 100 ч. воды). Напр. смешивают (в вес. ч.) 2 фенола, 100 воды и 0,2 фенилацетата ртути (pH смеси 4,3). В полученный р-р при 25° загружают мотки нейлоновой щетины (диам. 0,2, 0,25 и 0,33 *мм*) для зубных щеток, выдерживают их в р-ре 15 мин., затем 15 мин. промывают проточной водой и высушивают на воздухе в течение 48 час. Изготовленные из этой щетины зубные щетки выдержали стандартные испытания по дезинфецирующим свойствам. Они содержат вдвое меньше экстрагированной ртути, чем изготовлявшиеся до сих пор ртутьсодержащие изделия и сохраняют свои свойства после длительного использования.

Г. Коловертнов

**6П211. Стабилизация галогенированных углеводородных смол.** Elliott Stanley B. Stabilization of halogenated hydrocarbon resins. [Ferro Corp.]. Пат. США 2918451, 22.12.59.—Для стабилизации галогенированных углеводородных смол, в которых под действием тепла и света происходят отщепление HCl, образование свободных радикалов и деполимеризация, предлагается вводить в смолы катионы металлов, образующих катализаторы Фриделя — Крафтса, совместно с первичными алифатич. многоатомными спиртами с т. кип. ≥ 121°, имеющими не менее трех OH-групп, из которых две находятся обязательно в свободном состоянии. Рекомендуется вводить гидроокиси, карбонаты, алкоголяты и некоторые органич. соли Al, Sb, Zn, Sn, Ti, Zr, Be, B, Cd или Bi. Эти соединения в присутствии иона галоида способны образовывать катализаторы Фриделя — Крафтса взаимодействием с свободными радикалами, образующимися при разложении галогенированных смол. Напр. (в ч.), на 100 поливинилхлоридной смолы, содержащей 100 поливинилхлорида, 50 пластификатора (диоктилфталата), 2 стеариновой к-ты (в качестве смазки) употребляют 0,5—10% стабилизатора, содержащего на 100 пентаэритрита (I), 0,05—100 окиси цинка (II) и 5—1000 ч. окиси бария (III) (на 100 смеси I и II), напр., смесь из (в %) 6 I, 67 II и 27 III.

М. Коловертнова

**6П212. Усовершенствования методов и аппаратуры для осуществления противоточного контактирования между твердым телом и жидкостью.** Nicco Adrien. Perfectionnements aux procédés et dispositifs pour la mise en contact à contre-courant d'un solide et d'un liquide. [Soc. Normande de Matières Plastiques]. Франц. пат. 1206381, 9.02.60.—Для промывки порошкообразного полиэтилена метанолом предлагается конструкция вертикального аппарата для контактирования суспензии и р-рителя. Конструкция отличается наличием движущегося перфорированного поршня, совершающего возвратно-поступательные перемещения по многократному циклу и производящего суспендирование, фильтрацию, подачу, уплотнение и выгрузку твердого материала.

К. Сакодынский

**6П213. Непрерывный процесс герметической упаковки жидких, пастообразных и сыпучих продуктов.** Dispositif continu de conditionnement de produits liquides, pateux, granuleux ou pulvérulents. [La Cellophane (Soc. An.)]. Франц. пат. 1156566, 19.05.58.—Предлагается конструкция механизма для непрерывного автоматизированного изготовления из полосы (пленки) термопластич. материала приемников в виде пакетов прямоугольной формы, заполнения их дозированным кол-вом жидкого, пастообразного или сыпучего продукта и сварки отверстия заполненного пакета. Приведены схемы конструкции и общие виды готового пакета.

Ю. Васильев

**6П214. Регулируемый механизм для гранулирования пластмасс.** Perfectionnements dans la commande des organes de granulateurs pour matières plastiques. [J. F. Bas & Cie (Soc. An.)]. Франц. пат. 1159829, 2.07.58.—В конструкцию обычного аппарата для нарезания гранул из листа синтетич. материала, состоящего из валов с ножами для продольного разрезания листа и диска с поперечными ножами для нарезки полученных прутков на отдельные гранулы, вводится приспособление для отдельного включения валов и диска, что позволяет менять соотношение скоростей продольной и поперечной резки и соответственно изменять размеры получаемых гранул. Приведены схемы механизма.

Ю. Васильев

**6П215. Устройство для гранулирования пластических материалов.** Dispositif pour réduire en grains réguliers les matières plastiques. [J. F. Bas & Cie (Soc. An.)]. Франц. пат. 1159828, 2.07.58.—Патентуется аппарат для нарезания гранул пластич. материала из стержней без предварительного выдерживания в смотанном виде на бобинах. Пластич. материал, выдавливаемый из аппарата в виде нескольких стержней, проходит по воздуху путь, достаточный для его равномерного охлаждения и затвердевания во всей толще, без образования наружной корки, препятствующей охлаждению внутренней части, что имеет место при охлаждении водой. Охлажд. стержни подаются двумя прижимными роликами к диску с укрепленными на нем поперечными ножами, нарезающими материал на цилиндрич. гранулы одинаковой длины. Приложена схема устройства.

Ю. Васильев

**6П216. Способ и приспособление для формования.** Gora Henry Z. Molding methods and apparatus. [The Eagle-Picher Co.]. Пат. США 2864123, 16.12.58.—Формование изделий из пластич. масс, способных после нагревания отверждаться и сохранять заданную форму, осуществляют на ротационном станке, на который исходный материал подают в виде ленты. По периметру ротора станка устанавливают несколько пар формующих деталей (ФД) (пуансонов и матриц). Ленту подают в открытую пару быстро смыкающихся при движении ФД, и с их помощью вырубают из ленты заготовку; ФД открываются, освобождая ленту, причем вырубленная заготовка остается в одном из них. Затем в соответствии с движением ротора следует несколько быстрых смыканий и размыканий данной пары ФД, во время которых происходит удаление паров и газов, выделяющихся из нагретого материала, после чего ФД на определенное время смыкаются, осуществляя формовку изделия, и размыкаются, выгружая его. В случае, если объем формуемого изделия превышает объем вырубаемой заготовки, к каждой паре ФД прикрепляют накопительную камеру. В этом случае заготовку соответствующего объема вырубают из ленты с помощью накопительной (разъемной) камеры, из которой материал экструдируется в рабочую полость ФД. Таким способом изготовляют не только сплошные изделия, но и изделия, имеющие сквозные отверстия, ось которых совпадает с направлением смыкания — размыкания ФД. Во всех случаях остатки ленты и излишки выдавливаемого материала возвращают в производство.

С. Вуколов

**6П217. Установка для непрерывного влажного формования.** Оти Тосинори. «Сумитомо кагаку когё кабусики кайся». Японск. пат. 5943, 6.08.57.—Для непрерывного процесса влажного формования изделий из пластич. материалов применено устройство типа шестеренчатого насоса. Материал загружается в приемник, откуда под действием двух спаренных валков проталкивается на спаренные зубчатые валы и далее выжимается через форму. Ю. Жмакин

**6П218. Формы для производства полых изделий из листового термопластичного материала.** Perfectionnements apportés aux moules pour conformer des objets creux à partir de feuilles en matière thermoplastique. [Plasticforming]. Франц. пат. 1165692, 28.10.58.—Патентуется конструкция штампа для произ-ва полых изделий (И) из листового термопластичного материала. Для предотвращения образования складок между отдельными И, вызывающих брак И, расположенных у края штампа или близко друг от друга, конструкция предусматривает устройство выступов, повторяющих очертания прилегающих к краю И, по краям формы, а также между отдельными И. Эти выступы создают в материале дополнительное напряжение и устраняют морщины и складки. Ю. Васильев

**6П219. Автоматические прессы для литья пластических материалов.** Dispositif de serrage automatique pour presses à injecter les matières plastiques. [Emile-Samuel Sorine]. Франц. пат. 1159794, 2.07.58.—Предлагается конструкция пресса для формования изделий из пластмасс, обеспечивающая полное смыкание обеих частей формы, устраняющее образование кромки. Движение частей пресса автоматически связано с нагнетанием пластич. материала, причем можно регулировать момент включения механизма, закрывающего форму, по отношению к моменту нагнетания материала. Приведены чертежи общего вида и узлов конструкции пресса. Ю. Васильев

---

**См. также раздел** *Химия высокомолекулярных соединений* **и рефераты:** О задачах пром-сти пластмасс 6П307. Сырье 6Л4, 6Л6, 6Л23, 6Л45, 6Л52, 6Л63, 6Л90, 6Л117, 6Л118, 6Л121, 6Л126, 6Л149, 6Л165, 6Л185. Синтез стабилизаторов, пластификаторов и антиоксидантов для синтетич. смол 6Л123—6Л125, 6Л147, 6Л167, 6Л186, 6Л188. Порообразователи 6П358. Хроматографич. фракционирование высокомолекулярных полистиролов 6Д234. Аэрозоль полистирольного латекса 6Л733. Образование тонких полимерных пленок в вакуумной аппаратуре под действием электронной бомбардировки 6Е80. Применение импульсной теории вязкости к псевдопластичным системам (полистирольный латекс в р-ре метилцеллюлозы) 6Б722. Применение синтетич. смол: в хим. анализе 6Д82; в фармации 6Л280; в пивоваренной пром-сти 6Н321; в жировой пром-сти 6Н454; в парфюмерии 6Н527; в лакокрасочной пром-сти 6П225, 6П226, 6П229, 6П232, 6П244, 6П245, 6П256, 6П263, 6П269, 6П270, 6П280, 6П285, 6П306; для синтетич. волокон 6П384, 6П385, 6П406, 6П407, 6П415—6П424; в бумажной пром-сти 6П472, 6П473, 6П482, 6П488, 6П501, 6П502, 6П505, 6П530, 6П536, 6П545; в текстильной пром-сти 6П630—6П632, 6П637, 6П642, 6П643, 6П646, 6П648, 6П654, 6П655, 6П677. Применение пластмасс: как коррозионноустойчивых материалов 6И217, 6И218, 6И224; для упаковки пищевых продуктов 6Н92, 6Н94, 6Н96, 6Н147, 6Н172, 6Н211, 6Н270, 6Н330. Фторопластовые изоляторы для ионизационных камер и счетчиков 6Е38. Насадки из полистирола и полиэтилена в биофильтрах 6И299. Исследование, свойства и применение ионообменных смол 6Б701—6Б707, 6Д50, 6Д233, 6Е69, 6И284, 6И285, 6И332, 6Л301, 6Н401. Вопросы промышленной гигиены при произ-ве пластиков и эластомеров 6И348. Дерматиты, вызываемые эпоксидными смолами 6И349. О токсичности пластиков 6Н207

## ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редакторы *М. В. Баркова, М. Ф. Сорокин*

**6П220. Структура полимера и пленкообразова[ние].** Bullett T. R., Rudram A. T. S. Polymer structu[re] and film formation. «J. Oil and Colour Chemists' Assoc.», 1959, 42, № 11, 778—794. Discuss., 795—797 (англ.).—Обзор. Рассмотрены процессы пленкообразования на примере таких традиционных пленкообразующих в-в, как льняное масло, алкидные смолы, чистые и модифицированные маслом, и модифицированные нефтяными углеводородами высыхающие масла и алкидные смолы, зависимость свойств пленок (П) от структуры полимеров, механизм разрушения красочных П, образование П в результате испарения р-рителя, факторы, влияющие на адгезию П, и возможные перспективы развития декоративно-строительных и промышленных красок. Приведена дискуссия по затронутым вопросам. Библ. 9 назв. Б. Шемяк[ин]

**6П221. Об анализе и очистке жидкости, содерж[а]щейся в скорлупе ореха кажу.** Murthy B. G. K., Aggarwal J. S. Analysis and upgrading of cashewnu[t] shell liquid. «Paintindia», 1959, 9, № 6, 26—29 (англ.).—Жидкость в скорлупе ореха кажу содержится в кол-ве 32—34%, имеет темную, красновато-коричневую окраску и является ценным сырьем для получения феноло[в]. Описан ряд методов выделения жидкости из скорлупы ореха, в том числе эффективная обработка перегретым паром при 180—190°, обеспечивающая 95%-ный выход жидкости. Предложен метод очистки жидкости с помощью HCl и $H_2SO_4$ в присутствии водяного пара. М. Ваны[...]

**6П222. Отверждение насыщенных полиэфирных лаковых смол.** Akiyama Keiiti, Soma Kitine[...] suke. «Сикидзай кёкайси, J. Soc. Colour Mater.», 195[9], 32, № 6, 227—230 (японск.; рез. англ.).—Отверждени[е] термореактивных насыщ. полиэфирных лаковых смол, применяемых для эмалирования электропроводов и получения лакированной ткани, происходит вследствие р-ции переэтерификации сложноэфирных и гидроксильных концевых групп полимерных молекул (с отщеплением спирта), которая происходит при высоких т-рах и в течение продолжительного времени. Из алкильных и арильных дикарбоновых к-т были синтезированы сложные эфиры фенола, которые использовали для отверждения смол при пониженных т-рах. Р-ция переэтерификации дифенил- и диметилтерефталата с глицерином была исследована при помощи ИК-спектра. Скорости р-ции различных эфиров фенола были сопоставлены путем смешивания каждого из них со смолой, имевшей известное гидроксильное число, и измерения времени желатинизации смеси на горячей плитке, при различных т-рах. Результаты исследований показали, что скорость р-ции отщепления фенола была значительно выше скорости отщепления спирта. Кроме того, дифенилфталат легко использовать для процесса горячего отверждения вследствие того, что он не сублимируется подобно диметилфталату. Б. Шемяк[ин]

**6П223. Поведение гидроксильной группы рици[но]левой кислоты при получении алкидных смол, моди[фи]цированных касторовым маслом.** Ishii Yoshi[...], Mizuno Takayuki. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1959, 8, № 5, 194—19[...] (японск.).—Исследовали поведение гидроксильной группы рицинолевой к-ты при получении алкидных смол (АС), модифицированных жирными к-тами касторового масла (I). При увеличении т-ры выше определенного значения степень дегидратации (СД) и образование сопряженных двойных связей нескольк[о] увеличиваются. При 190° СД возрастает пропорционально времени р-ции. Образование сопряженных двойных связей в начальный период р-ции нескольк[о]

возрастает, затем этот рост уменьшается. При изменении состава реагирующих в-в особых изменений не наблюдается. Установлено, что при получении АС, модифицированных I, гидроксильная группа рицинолевой к-ты довольно устойчива, СД менее 8%, сопряженных двойных связей ⩽2%. Продукт с высокой СД получают, применяя при синтезе АС вместо I касторовое масло и проводя реакцию с катализатором дегидратации и обезвоженной фталевой кислотой. В. К.

**6П224. Ненасыщенные полиэфирные лаки. Лаки на основе ненасыщенных полиэфиров для отделки дерева.** I. Weigel Kurt Wissenswertes über Lacke aus ungesättigten Polyesterharzen. B — Polyesterlacke für die Oberflächenbehandlung von Holz (I). «Industrie-Lackier-Betrieb», 1959, 27, № 11, 335—341 (нем.).—Обзор. Рассмотрено влияние органич. соединений, содержащихся в разных породах дерева, а также в-в, используемых для предварительной обработки дерева (мыл, отбеливающих средств, протрав и масел) на процесс отверждения лаков на основе ненасыщ. полиэфиров. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 18, 75562.
Б. Дуброва

**6П225. «Резидроли» — новые водорастворимые синтетические смолы для лаков.** Hönel Herbert. Resydrole — neue wasserlösliche Lackkunstharze. «Beckacite-Nachr.», 1959, 18, № 2, 34—49 (нем.).—Описаны новые марки водорастворимых мыл — «резидролей» (Р), состоящих из фенольных (Р марки «Р-411») или меламиновых смол (Р марок «М-470» и «М-471») и азотсодержащих оснований. Р применяют в качестве пленкообразующих в-в при произ-ве лаков и красок горячей сушки, в процессе которой, под влиянием высоких т-р, происходит отщепление азотсодержащего компонента и образование прочного, твердого, эластичного и стойкого в условиях эксплуатации покрытия. Приведены данные о растворимости Р в воде и обычных р-рителях, вязкости полученных р-ров и их совместимости с различными пигментами и наполнителями. Даны подробные указания по технологии произ-ва и применению грунтов, лаков и красок на основе Р и рассмотрены экономич. и технич. преимущества полной или частичной замены в этих красках обычных р-рителей на воду. Приведены примерные рецепты некоторых красок этого типа. Н. Гарденин

**6П226. Водорастворимые синтетические смолы, новые марки эпоксидных смол и пигментов.** Kittel. Wasserlösliche Kunstharze. Neue Epoxydharztupe. Neue Pigmenttypen. «Dtsch. Farben-Z», 1959, **13**, № 9, 339—340 (нем.).—Сообщение о выпуске двух новых водорастворимых смол — фенольной (I) и меламиновой (II), мономерного эпоксидного соединения (эпоксид 201) (III) и трех пигментов — хромовой зелени (IV). I и II практически нейтральны, хорошо разводятся дистил. или умягченной водой, низкомолекулярными спиртами и их простыми и сложными эфирами, дикетоспиртами и др., имеют хорошую адгезию, розлив и могут заменять многие обычные лаки горячей сушки. Время сушки при 170° 12—15 мин. Ускорителями сушки служат кислые катализаторы и сиккативы. I и II не совместимы с пигментами сильнощел. характера. III представляет собой 3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-6-метилциклогексанкарбоксилат. III, даже в отсутствие р-рителей, имеет низкую вязкость, а покрытия на основе III цвето- и термостойки (начало разложения при ~240°). Процесс отверждения регулирует применением соответствующих катализаторов (поликарбоксильные к-ты, ангидриды, амины и др.). IV, получаемые методом осаждения, отличаются мягкой текстурой и способностью хорошо диспергироваться в пленкообразующих в-вах. По цветопрочности IV равноценны обычным пигментам этого типа.
Н. Гарденин

**6П227. Циклокаучук в защитных покрытиях. Части II, III, IV.**—Cyclized rubber in protective coatings. Part II, III, IV. «Paint and Varnish Product.», 1959, **49**, № 2, 49—52, 91—92; № 3, 65—70; № 5, 45—47, 84 (англ.).—*II*. Рассмотрены стабильность при хранении, технологич. свойства (способность наноситься кистью, растекание), пленкообразование, высыхание и пигментирование композиций на основе циклокаучука.

*III*. Описаны свойства (в частности, хим. стойкость) пленок на основе циклокаучука.

*IV*. Рассмотрены теплостойкость, погодостойкость и устойчивость к действию влаги покрытий на основе циклокаучука. Указаны также основные области применения этих покрытий. Часть I см. РЖХим, 1959, № 20, 73318. Э. Тукачинская

**6П228. Статистическое изучение одноупаковочных полиуретановых составов для покрытий.** Glasbrenner S. N., Golding Brage, Case L. C. Statistical studies on one-package polyurethane surface coatings. «Industr. and Engng Chem.», 1959, **51**, № 11, 1382—1383 (англ.).—Проведено статистич. изучение полиуретановых составов для оценки влияния изменения состава на свойства пленки. После предварительных опытов были исследованы следующие два типа составов: 1) состав, отверждаемый на влажном воздухе (в комнатных условиях), представляющий собой продукт взаимодействия полимерного триола (I) с избытком изоцианата (II), и 2) состав на основе полимерного I, смешанного с аддуктом фенола, и трифункционального II (отверждение этого состава происходит при нагревании, с отщеплением и отгонкой фенола). В первом случае установлено, что твердость пленок очень сильно увеличивается с добавлением избытка II. Стабильность состава при хранении значительно возрастает при добавлении к нему диола, при постоянном избытке II, и не меняется при применении высокомолекулярного I. Все покрытия из этого состава были гибкими и могли без заметного повреждения подвергаться резкому изгибу на металлич. панелях. Во втором случае установлено, что на твердость пленок очень сильно влияли такие факторы, как мол. вес полимерного I и соотношение изоцианатного аддукта с ним; увеличение твердости наблюдалось при применении низкомолекулярного I и более низком соотношении I и II. По гибкости пленки из этого состава были сходны с пленками из первого состава. На основе расчета среднего мол. веса продуктов первого типа показано, что все группы II, которые не взаимодействовали с OH-группами, реагировали между собой при действии воды, что приводило к желатинизации, которая теоретически не должна была бы происходить.
Б. Шемякин

**6П229. Реактивные силиконовые смолы для декоративных покрытий.** Hedlund Robert C. Reactive silicone resins in architectural finishes. «Paint Ind. Mag.», 1959, **74**, № 8, 10, 12, 14 (англ.).—Рассмотрены свойства двух новых кремнийорганич. соединений $C_6H_5[(CH_3)Si(OCH_3O]_2[(CH_3)Si(OCH_3)]C_6H_5$ (силкид 50) (I) и $(—Si(OH)(R)—O—)_x$ (Z 6018) (II) и перспективы их применения для лакокрасочных покрытий. I и II используют для получения сополимеров с алкидными, эпоксидным и модифицированными маслами фенольными смолами. Эти сополимеры в настоящее время используют главным образом в декоративных эмалях. Силиконо-алкидные сополимеры отличаются прекрасной способностью смачивать пигменты и хорошо перетираться с ними, а эмалевые покрытия на их основе — улучшенной стойкостью к мелению. Применение силиконизированных масел (вместо обычных) для получения покрытий позволяет увеличить их срок службы. В случае модифицирования силиконами изофталевых алкидов с сильнополимеризованными маслами значительно повышается погодоустойчивость покрытий. Предварительные испытания I и II в смеси с другими смолами показали возможность улучшения водо- и кислотостойкостей эпоксидных и фенольных

сидных и фенольных смол и целесообразность введения I и II в нитролаки, алкидные и эпоксидные эмали. Б. Шемякин

6П230. **Акрилоацетобутиратные лаки для мебели.** Lenaeus G. A. Acrylic-butyrate lacquer for wood furniture. «Industr. Finish.», 1959, 35, № 8, 42—44 (англ.).—Рекомендуется использование в качестве мебельных лаков светлых цветов композиций (КП), содержащих ацетобутират целлюлозы и акриловые смолы. Такие КП, в отличие от обычных мебельных нитролаков, образуют светлые и не желтеющие на свету покрытия (П). КП также рекомендуются в качестве П по винильным пленкам (по синтетич. коже), причем достоинством таких П является то, что они препятствуют миграции пластификатора из винильной пленки. Б. Дуброва

6П231. **Применение эмульсий.** Thorstad C. K. Emulsions-why and how they are used. «Mod. Plast.», 1959, 36, № 11, 83—84 (англ.).—При введении в эмульсии синтетич. смол (акриловых, бутадиенстирольных и поливинилацетатных) эмульсий эпоксидных эфиров, получаются более атмосферостойкие покрытия. Совместное использование водорастворимых мочевино- и меламиноформальдегидных смол с эпоксидными эмульсиями дает возможность получать покрытия, менее чувствительные к воде и щелочам, с повышенными физ.-мех. показателями, теплостойкостью и адгезией. Е. Замбровская

6П232. **Водные краски на основе эмульсионных смол. Обзор наиболее пригодных типовых связующих.**—Le idropitture a base di resine emulsionate. Considerazioni sulle caratteristische dei leganti piu appropriati. «Ind. vernice», 1959, 13, № 9, 249—253 (итал.; рез. франц.).—Рассмотрены основные типы пленкообразующих в-в, применяющихся в настоящее время для получения водн. красок, методы нанесения последних на различные субстраты и способы обработки поверхностей этих субстратов. В результате сравнительного изучения различных пленкообразующих в-в установлено, что для окраски штукатурной поверхности лучшими являются водн. краски на основе поливинилацетатных суспензий. Предложены некоторые способы обработки штукатурной поверхности перед нанесением на нее поливинилацетатных красок. Б. Шемякин

6П233. **Исследование высоковязких пластичных дисперсий.** Rautenbach R. Untersuchungen an schweren dispersplastischen Massen. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1959, 61, № 7, 571—575 (нем.; рез. исп., англ., франц., русск.).—На модельной системе мел — вода (с содержанием воды 43—45%), имитирующей пигментные пасты, установлена зависимость между реологич. свойствами пасты (текучесть, сопротивление сдвигу) и условиями работы краскотерочной машины (длина вальцев, скорость вращения, величина зазора и давление). К. Беляева

6П234. **Выбор пигментов для промышленных покрытий.** Moll I. S. La selección de los pigmentes para acabados industriales. «Matices», 1959, 2, № 5, 25—35 (исп.).—Приведены хим. состав, основные свойства пигментов (цвет, способность избирательного поглощения и отражения волн определенной длины, диспергируемость, способность абсорбировать среду, стойкость к изменению оттенка при хранении, стойкость к действию р-рителей, влияние содержания свинца, цветостойкость при повышенных т-рах, стойкость к действию мыл, щелочей, к-т, жиров, масел, светостойкость и атмосферостойкость) и описаны методы их определения. Отмечено, что свойства пигментов следует учитывать при составлении рецептов красок, так как они влияют на процесс нанесения, внешний вид, качество и срок службы покрытий. Даны рекомендации по применению отдельных пигментов для различных целей. С. Логинова

6П235. **Об анализе дисперсионного состава двуокиси титана.** Becker Heinz, Rechmann Heinz, Tillmann Peter. Zur Kornverteilungsanalyse von Titandioxyd — Pigmenten. «Dtsch. Farben-Z.», 1959 13, № 11, 431—437 (нем.).—Дан критич. разбор современных методов анализа фракционного состава порошкообразных продуктов. Описаны принцип действия и конструкция новых высокочувствительных седиментационных весов (Becker — Rechmann), позволяющих анализировать суспензию $TiO_2$ с размером частиц 0,1—2 μ. В отличие от обычных конструкций этого типа, весы имеют вместо чаши цилиндрич. сосуд, в полость которого заливается жидкость для регулирования его веса в соответствии с уд. весом жидкой фазы исследуемой суспензии. Запись кривой ведется автоматически. Приведены результаты проведенных исследований $TiO_2$ различных марок, суспендированных в различных жидкостях и с применением различных диспергирующих средств. Библ. 22 назв. Н. Гарденин

6П236. **Крон чисто-алый FMS.** Azamon S. A. El escarlata de cromo puro FMS. «Color. y pint.», 1959, 8, № 44, 67—68 (исп.).—Описаны свойства и области применения недавно выпущенного пигмента крона чисто-алого FMS (I). I обладает повышенной непрозрачностью, нерастворимостью в органич. р-рителях, хорошей атмосфероустойчивостью, повышенной светостойкостью и содержит <5% растворимого свинца. Особенно ценен I для красок горячей сушки. I может применяться один или в смеси с органич. пигментами, улучшая их непрозрачность. I рекомендуют применять в случаях, когда необходимо получить высокую светостойкость и непрозрачность, напр. для окраски линолеума, пластмасс, в частности поливинилхлорида, полистирола и полиэтилена, в композициях для покрытий клеенок, кожи и т. д. Г. Логинова

6П237. **Получение хромового желтого типа $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$ методом центрифугирования.** Kranz Maksymilian. Otrzymywanie żółcieni chromowej typu $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$ na drodze wirwania. «Przem. chem.», 1959, 38, № 9, 549—550 (польск.; рез. русск., англ.).—Установлено, что хромовый желтый типа $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$ можно получать центрифугированием (Ц) осадка, полученного при одновременном осаждении $PbCrO_4$ (I) и $PbSO_4$ (II) из р-ров их ионов, Ц одного из компонентов (I или II) в среде иона $Pb^{2+}$ при одновременном добавлении равновесного (по отношению к иону $Pb^{2+}$) кол-ва анионов второго компонента ($SO_4^{2-}$ или $Cr_2O_7^{2-}$), а также Ц смеси отдельно приготовленных I и II. Во всех случаях полученный продукт обладает большой прочностью и красивым желтым цветом. Ц проводили в ультрацентрифуге лабор. типа. При увеличении числа оборотов (от 1500 до 3500 об/мин) и времени Ц (10—20 мин.) наблюдалось улучшение дисперсности продукта. В. Левинсон

6П238. **Замена перекиси водорода на гипохлорит натрия в производстве желтых железоокисных пигментов.** Krause Alfons, Kranz Maksymilian, Fijałkowska Janina. Zastąpienie wody utlenionej podchlorynem sodowym w preparatyce żółcieni żelazowych. «Przem. chem.», 1959, 38, № 5, 290—292 (польск.; рез. русск., англ.).—Описана технология получения желтых железоокисных пигментов, отличающаяся использованием в качестве окислителя вместо р-ра $H_2O_2$ разб. р-ра NaOCl, содержащего 20% активного хлора. Колориметрич. измерениями и определением колл. структуры доказана идентичность пигментов, получаемых с использованием как $H_2O_2$, так и NaOCl. Отмечается, что необходимыми условиями, обеспечивающими хорошие результаты, являются медленная дозировка (по каплям) р-ра NaOCl, охлаждение р-ров NaOCl и $FeSO_4$ до ~20°, соответствующее разбавление водой и введение несколько бóльших (~0,05 *г*/3 *г* Fe), чем в случае применения р-ров $H_2O_2$, кол-в регулирующих добавок ($CdBr_2$, $CdJ_2$, $CdSO_4$, KBr и KJ). В. Левинсон

**6П239. Зависимость свойств гидроокисей хрома от способа их получения.** Kranz Maksymilian, Fijałkowska Janina. Właściwości wodorotlenków chromowych w zależności od sposobu ich otrzymywania. «Przem. chem.», 1959, 38, № 9, 550—551 (польск.; рез. русск., англ.).—На 14 препаратах $Cr(OH)_3$ (I), полученных в различных эксперим. условиях, установлена зависимость свойств I от условий ее получения. При медленном добавлении стехиометрич. кол-в NaOH к $Cr_2(SO_4)_3$ при комнатной т-ре с промывкой образующегося осадка дистил. водой непрерывным способом получают I голубого цвета. В этих же условиях, но исходя из разб. р-ров и быстро их смешивая, с последующей промывкой осадка декантацией, получают I зеленого цвета. I наиболее чистых оттенков получают при медленном добавлении NaOH к $Cr_2(SO_4)_3$ при т-ре кипения. Наиболее тонкодисперсную I получают, проводя р-цию при т-ре кипения, вне зависимости от скорости дозировки исходных в-в и способа промывки. Быстрое осаждение из конц. (3 н.) р-ров и последующая декантация осадка приводят к образованию наименее «стареющих» образцов I. Медленное осаждение при т-ре кипения с последующей декантацией приводит к образованию наиболее «стареющих» образцов. В. Левинсон

**6П240. Приложение закона текучести Касона к суспензиям, используемым в лакокрасочной технологии.** Heinz Werner. Zur Gültigkeit des Fließgesetzes nach Casson bei Suspensionen der Anstrichmitteltechnik. «Materialprüfung», 1959, 1, № 9, 311—316 (нем.; рез. англ., франц.).—Приведено ур-ние Касона для текучести суспензий (предложено в 1957 г.) и объяснены результаты, полученные Стейнером при применении этого ур-ния для ротационного вискозиметра. Кривые течения различных красочных суспензий, измеренные при помощи ротационного вискозиметра, показывают, что с точки зрения реологии последние представляют собой пластичные и структурно-вязкие в-ва. Непосредственное измерение пределов текучести при помощи профилированных цилиндров дает результаты, совпадающие с теоретически вычисленными. Краски на основе льняной олифы не удовлетворяют ур-нию Касона. Для обобщения этого ур-ния вводится показатель степени $\alpha$. Краски на основе льняной олифы удовлетворяют закону Касона при $\alpha = 0{,}67$. Б. Дуброва

**6П241. Алюминиевые грунты для стали.** Ramanan P. G. V. Composite aluminium primers for steel. «Paintindia», 1959, 9, № 1, 73—74 (англ.).—Антикоррозийные грунты, содержащие смесь алюминия и основного сульфата свинца (I) или смесь алюминия и окиси цинка (II), по сравнению с грунтами на основе свинцового сурика (III) имеют следующие преимущества: меньшее содержание свинца, большую стабильность, возможность нанесения грунтов методом распыления и главным образом значительно лучшие защитные свойства. В то время как срок службы грунта I составляет более 7 лет, II — 6,4 года, срок службы грунта III составляет 5,3 года. Приведена рецептура грунта II, нашедшего применение в Индии, и описан технологич. процесс изготовления модифицированной льняным маслом алкидной смолы, используемой при получении грунта. Б. Дуброва

**6П242. Применение свинцового сурика и свинцовых белил для защиты от коррозии железа и стали.** Walker A. G. Red lead and white lead for protection of iron and steel. «Corros. Technol.», 1960, 7, № 5, 139—141, 162 (англ.).—Описываются достоинства и недостатки изготовляемых по Британским технич. условиям различных марок свинцового сурика и свинцовых белил, а также грунтовочных и лакокрасочных материалов, пигментированных ими. В качестве примеров приведены составы наиболее часто применяемых таких материалов для защиты от коррозии железных и стальных изделий. Ю. Маркин

**6П243. Люминесцентная краска, выпускаемая в КНР.** Ду Тоу-чан. «Хуасюэ шицзе, Huaxue shijie», 1959, 14, № 6, 305—306 (кит.).—Описаны свойства и процесс получения люминофора, представляющего собой кристаллич. сернистый цинк, получение которого ведется в присутствии следов меди и некоторых других металлов и который применяют для покрытия экранов, приборов, циферблатов часов и для приготовления люминесцирующих красок на основе смол. А. Зоннтаг

**6П244. Последние достижения в области поливинилацетатных покрытий.** Tompkins Norman G. Developments in polvcinyl acetate coatings. «Paint and Varnish Product.», 1959, 49, № 10, 41—48, 99 (англ.).—Дан краткий обзор общих свойств поливинилацетатных смол (ПВА) и эмульсионных красок на их основе, предназначенных для наружных покрытий (П) по камню, наружных и внутренних порозаполнителей и внутренних матовых П. Отмечено, что основными направлениями работ по улучшению дисперсий ПВА являются снижение содержания водорастворимых в-в в ПВА и уменьшение размеров частиц дисперсной фазы. Приведены составы матовых красок для внутренних П на основе дисперсий ПВА как обычных, так и с микрочастицами; в последнем случае состав обладает лучшими пленкообразующими свойствами и способствует получению лучших и более надежных результатов при окраске известь-содержащих поверхностей. Приведены состав на основе дисперсий ПВА с микрочастицами, обеспечивающий получение погодоустойчивых П, состав для внутренних глянцевых П, прочный состав для внешних П по дереву и другие составы. Б. Шемякин

**6П245. Эмульсионные краски.** McLean A. Emulsion paints. «Paint Manufact.», 1959, 29, № 8, 265—268, 270 (англ.).—Обзор эмульсионных красок (ЭК). Рассмотрены свойства поливинилацетатных эмульсий, стабилизированных поливиниловым спиртом, влияние типа и кол-ва литиевых мыл на размеры частиц эмульсий и их однородность, метод определения атмосфероустойчивости ЭК с помощью радиоактивных изотопов, влияние типа связующего на свойства ЭК, укрывистость, меление и микробиологич. разрушение покрытий из ЭК. Библ. 25 назв. Б. Дуброва

**6П246. Антикоррозийные краски для судовых днищ.** Menon M. C., Aggarwal J. S. Anticorrosive paints for ship bottoms. «Paintindia», 1959, 9, № 1, 77—81 (англ.).—Изучалась возможность использования сырьевых ресурсов Индии для получения антикоррозийных красок для судовых днищ. Приведены данные о составах и свойствах (кислотное число, скорость высыхания, твердость, водопроницаемость, водо- и химстойкости) 15 наиболее перспективных связующих, испытанных в соответствии с индийским стандартом, о составах и стабильности при хранении 33 красок, приготовленных с использованием различных связующих и пигментов (П) (инертных П, основных П, взаимодействующих с льняным маслом с образованием мыл, растворимых и металлич. П), а также о свойствах (скорость высыхания, твердость, водо- и химстойкости) 16 отобранных из них красок, большинство из которых было приготовлено на связующем, состоящем из канифоли и льняного масла. Несмотря на сравнительно высокую кислотность этого связующего, большинство красок на его основе отличалось стабильностью и отсутствием тенденции к загустеванию. Краски со связующим, содержавшим малеиновые смолы, имели удовлетворительные свойства, но, вследствие недостаточной стабильности, испытаниям в атмосферных условиях не подвергались. Удовлетворительные результаты по всем показателям (за исключением некоторого начального загустевания) были получены при испытании краски, содержащей в качестве связующего смесь малеинового ангидрида, касто-

рового масла и канифоли, а в качестве пигментов свинцовые белила, свинцовый сурик, хромат цинка, синтетич. окись железа и тяжелый шпат (наполнитель). Б. Шемякин

**6П247. Принципы составления современных латексных красок.** Riese W. A. Ein Beitrag zur Formulierung moderner Latices. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1959, 61, № 7, 565—571 (нем.; рез. франц., англ., исп., русск.).—Рассмотрены основные виды пленкообразующих в-в (сополимеры бутадиена со стиролом, сополимеры акриловой к-ты, полимеры и сополимеры винилацетата), используемых при получении эмульсионных красок (ЭК), рецептуры и технология получения ЭК на их основе, механизм образования пленок из ЭК, пути предотвращения пенообразования при работе с ЭК, повышения стойкости покрытий на основе ЭК к действию микроорганизмов, влияние различных добавок на розлив, морозостойкость и стабильность ЭК. Б. Дуброва

**6П248. Полимеризация льняного масла в электрическом разряде.** Boelhouwer C., Hoekstra T., Waterman H. I., Westerdijk J. B., Dam J. van, Kruidenier A. J. Polymerization of linseed oil in an electric discharge. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, **37**, № 7, 373—376 (англ.)—В лабор. условиях исследован процесс вольтолизации (В) льняного масла (ЛМ), т. е. обработки его посредством электрич. разрядов в атмосфере $H_2$ во вращающемся реакторе (10 об/мин, давл. 8 *см*, 70°, разность потенциалов между электродами 6,000 *v*, эффективная сила тока 24 *ма*, частота 500 *гц*). Для поддержания постоянства давления в реакторе в условиях имеющей место некоторой гидрогенизации ЛМ в ходе опытов в него вводили дополнительное кол-во $H_2$. Процесс заканчивали до нарушения гомогенизации образующимися полимерами, не растворимыми в ЛМ. Вольтолизированное ЛМ подвергли сравнительному анализу с термически полимеризованным ЛМ. Методика анализа: гидрогенизация испытуемого полимеризованного ЛМ при 150°, давл. 100° *атм*, 5% катализатора (Ni на кизельгуре)→колич. разделение мономерных и полимерных глицеридов посредством молекулярной дистилляции и последующее омыление их→перевод жирных к-т в метиловые эфиры (МЭ) и фракционирование в вакууме, при этом мономерные эфиры дистиллируются при 150—200° и давл. 1 *мм* рт. ст., а димерные остаются в остатке (т. кип. $>$250° при 1 *мм* рт. ст.). Степень внутримолекулярной полимеризации (П) устанавливается по кол-ву остатка МЭ, полученного при дистилляции мономерных глицеридов. Для определения наличия циклич. структуры фракции МЭ переводят в смесь насыщ. углеводородов гидрогенизацией при 300—350°, 300 *атм* и 20% катализаторе (Ni — Cu на казельгуре) и среднее число колец в молекуле смеси углеводородов устанавливают по их физ. свойствам в соответствии с анализом циклич. соединений (Waterman H. I. Correlation between physical constants and chemical structure, Amsterdam, 1958) или же непосредственным вычислением на основе полного элементарного анализа и мол. веса. Показано, что 1) в процессе В происходит значительная полимеризация ЛМ: мол. вес повышается с 900 до 1050 (при В в течение 4,4 час.) и до 1490 (при В в течение 17,8 час.); кинематич. вязкость при 20° повышается соответственно от 64 до 112 и 776 *сст*, при 40° — от 30 до 50 и 281 *сст*, а при 70° — от 14 до 21 и 93 *сст*; 2) понижается йодное число (соответственно от 182 до 167 и 143); число омыления практически не изменяется; 3) р-ция жирнокислотных цепочек в процессе В имеет почти исключительно междумолекулярный характер, что отличает этот процесс от термич. П, при которой происходит значительная, хотя и не превалирующая, внутримолекулярная П; 4) в начальной стадии П образуются только димеры, а затем и полимеры (кол-во тех и других примерно одинаково); 5) ЛМ, подвергнутое В, содержит лишь небольшое кол-во циклич. соединений; вязкость сравнительно низкая, даже при высоко степени П, и значительно ниже, чем у ЛМ, подвергнутого такой же степени термич. П; 6) атомарный водород играет существенную роль в процессе В: соединение жирнокислотных цепей происходит через посредство радикалов, образуемых первоначально под действием атомов Н. Отмечается возможность использования процесса В для П также других высыхающих масел. Г. Фр

**6П249. Достижения в области синтетических высыхающих масел.** Marumo Hideo. «Сикидзай кёкайси, J. Japan Soc. Colour Mater.», 1959, 32, № 307—312 (японск.).—Обзор. Библ. 52 назв. Э.

**6П250. Обработка высыхающих масел. III. Зависимость между составом ненасыщенных масел и скоростью высыхания продуктов реакции масел с 2,6-диметилол-*n*-крезолом.** Misonou Akira, Ogata Ikue, Kuwata Tsutomu. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1959, 8, № 4, 157— (японск.).—При обработке высыхающих масел (ВМ) 2,6-диметилол-*n*-крезолом (I) способность к высыханию ВМ в начальный период несколько понижается, что связано с понижением степени ненасыщенности жирных к-т, входящих в состав ВМ, и присутствием в обработанном ВМ микроколичеств непрореагировавшего I, являющегося ингибитором окислительных процессов. Обработка высококачественных ВМ не улучшает их способности к высыханию. Однако скорость отверждения обработанных ВМ и свойства полученных из них пленок выше, чем таковые у необработанных ВМ. Часть II см. РЖХим, 1961, 5П235. Ю. Жмак

**6П251. Обработка металлов реакционноспособной грунтовкой.** Nédey Georges. Le traitement des métaux par wash-priming. «Trav. peint.», 1959, 14, № 190—194 (франц.).—Обзор реакционноспособных грунтовок (РГ). Рассмотрены свойства, назначения, применение для металлич. поверхностей, условия нанесения и преимущества РГ. Приведены составы, описаны способы получения РГ типа WP-1 и новой фосфатхромовой РГ, не содержащей тетраоксихромата цинка. Библ. 11 назв. Б. Шемякин

**6П252. Защита металлов окраской.** Nijvel W. J. Bescherming van ijzer met verf, «Verfkroniek», 1960, **33**, № 9, 349—355 (гол.).—Обзорная лекция. Библ. 14 назв. Э. Т.

**6П253. Новые области применения водных красок.** Томияма Тадаси. «Киндзоку, Kinzoku, Metals», 1960, **30**, № 9, 30—32 (японск.)

**6П254. Электростатическая окраска изделий из древесины.** Gottberg Horst von. Elektrostatisches Lackieren von Holzteilen. «Industrie — Lackier — Betrieb», 1959, **27**, № 11, 331—334 (нем.).—Изложены принцип действия и конструктивное оформление основных деталей электростатич. установок с воздушным краскораспылением в электростатич. поле и с распылением краски вращающимися электродами. Сопоставлены экономич. показатели и рассмотрены особенности технологич. процесса при окраске древесины нитроцеллюлозными и полиэфирными составами и, в частности, регулирование электропроводности лаков путем добавки полярных компонентов. Н. Гарден

**6П255. Распыление краски в электростатическом поле.** Hagihara Masao. Atomization of paint in electrostatic painting. «Сикидзай кёкайси, J. Japan. Soc. Colour Mater.», 1960, **33**, № 7, 330—335, 301 (японск.)

**6П256. Новый вид виниловых покрытий.** Montgomery J. C. Applying new vinyl system at IBM. «Canad. Paint and Varnish», 1959, **33**, № 5, 26—27, 46— (англ.).—Лакокрасочный материал на основе виниловых смол, предназначенный для окраски различного мелкого инвентаря, применяемого в быту и на пр

приятиях, а также для внутренней отделки автомобилей, представляет собой органозоль с высоким содержанием твердого в-ва. В процессе отверждения образуется пленка, аналогичная пленкам морщинистых эмалей, обладающая высокой абразивной и хим. стойкостью, а также хорошей адгезией к поверхности стали и Al, подготовленной обычными методами.
М. Ваньян

6П257. **Влияние сорта древесины на долговечность лакокрасочных покрытий.** Laughnan D. F. Effects of wood on durability of finishes. «Forest Prod. J.», 1959, 9, № 2, 19A—21A (англ.).—Основной целью наружной окраски деревянных зданий и сооружений является декоративное оформление их, так как сама древесина является достаточно атмосферостойкой. Наряду с тщательным выбором лакокрасочного материала для этой цели, такое же внимание должно быть уделено и выбору древесины. Отмечены пороки в древесине, оказывающие существенное влияние на долговечность покрытий. Приведена классификация различных пород древесины на пять групп, позволяющая произвести соответствующий выбор при нанесении покрытий.
М. Ваньян

6П258. **Лакокрасочные покрытия по дереву.** Talen H. W. Bescherming van hout met verf en vernis, «Verfkroniek», 1960, 33, № 9, 342—348 (гол.).—Обзорная статья.
Э. Т.

6П259. **Новая автоматическая линия окраски.** Dawe Allen S. IBM installs new automatic paint finishing line. «Paint Ind. Mag.», 1959, 74, № 8, 20, 22, 24 (англ.).—Сообщается о пуске на одном из з-дов автоматич. линии нового технологич. процесса окраски различного производственного оборудования. Новая линия разработана для нанесения сравнительно новых текстурных виниловых покрытий и является одной из первых крупных линий для нанесения покрытий этого типа. На всех стадиях процесса, начиная от фосфатирования и кончая нанесением двух отделочных покрытий, передвижение окрашиваемых изделий полностью механизировано. Новая линия позволяет сократить расход рабочего времени приблизительно на 10% и имеет более низкий процент отходов. Описаны отдельные стадии процесса: очистка и подготовка для окраски металлич. поверхностей, окраска, сушка и рассмотрены вопросы вентиляции, централизованного контроля т-ры печей и воздуха, хранения красок и их смешения.
Б. Шемякин

6П260. **Очистка металлических изделий обжигом.** Anders H. Reinigen von Metallteilen durch Abbrennen. «Industrie-Lackier-Betrieb», 1959, 27, № 8, 239 (нем.).—Приведены основные технологич. показатели процесса удаления обжигом жиров и минер. масел с поверхности изделий из черных и цветных металлов. Перечислены случаи, когда этот метод не может быть применен. Кратко рассмотрены типы печей. Отмечено, что образующийся при обжиге слой окислов, в большинстве случаев, является хорошей защитой металла от коррозии, а при окраске изделий способствует повышению адгезии покрытия.
Н. Гарденин

6П261. **Исследование деформационно-механических свойств лакокрасочных покрытий с точки зрения их поведения в условиях эксплуатации.** Wapler Dietrich. Die Prüfung der deformationsmechanischen Eigenschaften von Anstrichfilmen im Hinblick auf das praktische Verhalten der Anstriche. «Materialprüfung», 1959, 1, № 9, 317—323 (нем.; рез. англ., франц.).—Исследованием эластичности образцов различных пигментированных лаковых пленок (свободных и на подложке) растяжением свободных пленок на разрывной машине, статич. (вдавливанием шарика в жестяную подложку с обратной стороны) и динамич. (испытание падающим шариком на ударную прочность) методами, установлено, что по результатам определения механич. свойств пленки в свободном виде нельзя сделать заключение о ее поведении на подложке.
Н. Гарденин

6П262. **Изготовление пленочных сопротивлений с сажевым наполнителем.** Shimamune Masaji «Рикагаку кэнкюсё хококу, Repts Inst. Phys. and Chem. Res.», 1959, 35, № 3, 229—234 (японск.).—Для получения пленочных электросопротивлений применяли различные сорта сажи, диспергированной в масляном лаке. Пленку полученной краски наносили на поверхность керамич. цилиндров и высушивали. В процессе сушки измеряли сопротивление пленки краски, которое вначале резко уменьшалось, а потом постепенно достигало определенной величины. Величина сопротивления зависит только от соотношения кол-в сажи и лака в краске, но не зависит от сушки пленки. Температурный коэф. полученного сопротивления отрицательный, что можно объяснить изменением плотности контакта между частицами сажи в пленке при колебаниях т-ры. При умеренной т-ре сушки можно получить сопротивление с небольшим температурным коэффициентом, возможно, близким к нулю.
М. С.

6П263. **Изучение процесса формования пленок политрифторхлорэтилена.** Сысина Л. А., Каргин В. А. «Хим. пром-сть», 1959, № 4, 298—301.—Изучали напряжения (σ) в пленке (П) политрифторхлорэтилена (I), возникающие в процессе ее формования, а также условия релаксации этих σ. Напряжения определяли динамометром Поляни на полосках стеклоткани редкого переплетения (вырубленных под углом 45° к направлению волокон), которые покрывали (кистью) спирто-ксилольной суспензией I (70 : 30), с последующей сушкой и прогревом. Установлено, что в процессе сушки (при 100°, 10 мин.) и затем прогрева 265—270°, 25 мин.) σ не возникает; при быстром охлаждении возникают σ, величина которых зависит от скорости этого охлаждения (через час после быстрого охлаждения на воздухе 0,23 *кг/мм*² и после закалки водой 0,35 *кг/мм*²); при медленном охлаждении (в обогревательном устройстве) возникающие σ ничтожны или отсутствуют вовсе. Одновременно изучали (по методу концентрич. окружностей) напряжения в П, нанесенных на алюминиевые полоски (толщиной 0,02 *мм*). Полученные результаты качественно согласуются с данными испытаний на динамометре Поляни. Релаксацию σ изучали также в свободных от подложки П, полученных растворением в 4%-ном р-ре NaOH (при ~20°) алюминиевой подложки окрашенных I алюминиевых фольг. Релаксацию проводили нагреванием П, зажатых в клеммы динамометра Поляни. Установлено, что при прогреве растянутой на 170% П при 100—200° σ резко падает и переходит в область отрицательных значений; при прогреве нерастянутых П также происходит самопроизвольное удлинение образца, что доказывает наличие ориентационной кристаллизации полимера и невозможность поэтому, при прогреве при 100—220°, получить аморфные П, лишенные σ. Для получения аморфных П без внутренних σ готовые П помещали на тефлоновую подложку, прогревали (при 270°) 10—30 мин., закаляли и снимали с подложки. Исследование отрелаксированных П на приборе Поляни при 170—200° показало отсутствие σ и вторичного удлинения образца, хотя эти П кристаллизовались (по данным рентгенологич. наблюдений) так же, как и неотрелаксированные. Результаты проведенных испытаний показали, что в П из I при формировании их на твердой подложке, возникают σ, причем П, полученные при условиях, затрудняющих протекание релаксационных процессов, имеют большие σ, а П, полученные в благоприятных условиях, лишены σ, но в противоположность первым имеют низкую адгезию и высокую степень кристалличности.
Н. Гарденин

**6П264. Бензостойкие лакокрасочные материалы.** Раскин Я. Л., Уранов С. А., Татаринова Т. Л. «Лакокрасочн. материалы и их применение», 1960, № 3, 13—19.—Описан ряд бензостойких покрытий, удовлетворяющих спец. требованиям. На основе мочевиноформальдегидной смолы в сочетании с алкидными смолами получены покрытия горячей сушки (грунт УБГ-1 и эмаль УБЭ-1), стойкие к действию бензино-бензольных сред, обладающие высокими физ.-мех. характеристиками и малярными свойствами. Эти покрытия, однако, недостаточно устойчивы к действию горячей воды и насыщ. пара. УБЭ-1 и УБГ-1 широко применяются для внутренней окраски канистров. На основе модифицированной маслом фенолформальдегидной смолы в сочетании с глифталевой смолой и тунговым маслом разработано бензостойкое покрытие (грунт и эмаль), отличающееся наряду с хорошими физ.-мех. свойствами высокой водо- и паростойкостью, а также спиртостойкостью и успешно применяемое для окраски автобензобаков. Разработана бензостойкая эмаль на основе бутадиен-акрилонитрильного каучука и крезолформальдегидной смолы резольного типа, обладающая высокой бензостойкостью, эластичностью и стойкостью к ударным нагрузкам. Для внутренней окраски крупногабаритных бензохранилищ разработана бензостойкая эмаль 60 Т на основе поливинилбутираля и крезолформальдегидной смолы резольного типа. Э. Т.

**6П265. Электроизоляционные лаки высокой термостойкости.** Weinberger Karl. Elektroisolierlacke mit hoher thermischer Beständigkeit. «Maschinenwelt und Elektrotechnik», 1959, 14, № 11-12, 267—268 (нем.).—Приведены данные механич., термич. и электрич. испытаний лака (Л) на основе эфиров терефталевой к-ты и пропиточного Л марки RL 393, состав которого не указан. Кратко охарактеризованы Л на основе силиконовых смол. Отмечено, что эффект внедрения первых двух типов Л в электромашиностроительную пром-сть во всех случаях окупает их высокую стоимость, применение же силиконовых Л рентабельно лишь в случаях спец. требований к качеству изоляции. Н. Гарденин

**6П266. Последние достижения в области электроизоляционных лаков для окраски проволоки.** Fuchs H.-G. Die letzten Entwicklungen auf dem Lackdrahtsektor. «Maschinenwelt und Elektrotechnik», 1959, 14, № 11-12, 263—266 (нем.).—Приведены краткие характеристики современных электроизоляционных лаков на основе полиамидов, эпоксидных и силиконовых смол, предназначенных для окраски проволоки. Сопоставлены физ.-хим. и электрич. показатели и приведены графики старения при высоких т-рах покрытий из лаков на основе поливинилацеталей и эфиров терефталевой к-ты. Обсуждена целесообразность применения лаков последнего типа для изоляции электромашин различного назначения. Н. Гарденин

**6П267. Исследование лакокрасочных покрытий.** Сакаи Ясутаро. «Дзюси како, Resin Finish. and Applic.», 1959, 8, № 1, 15—21 (японск.).—Обзор. Рассмотрены действие р-рителей на покрытия, растворимость синтетич. смол, используемых для покрытий, скорость испарения р-рителей и др. В. К.

**6П268. Лаки и краски, устойчивые при низких температурах.** Rabate J. L. Las pinturas y los barnices resistentes a las bajas temperaturas. «Técn. frio», 1958, 6, № 63, 4, 6, 8, 10, 12, 14 (исп.).—Описано 2 вида разрушений (растрескивание и отслаивание) лакокрасочных пленок, вследствие их деформации под действием изменения т-ры, средства их предотвращения и меры борьбы с ними. Для предупреждения повреждений пленок необходимо обеспечить их макс. эластичность, что достигается применением жирных продуктов для покрытий (лаки и краски на основе высыхающих масел) или сильно пластифицированных (лаки и краски на основе жирных глифталевых смол). При эксплуатации в суровых атмосферных условиях очень важен правильный и систематич. уход за покрытиями, предотвращающий распространение начавшегося повреждения. При поверхностном (неглубоком) растрескивании необходимо осторожно снять верхний слой и нанести 1 или 2 дополнительных слоя. При глубоком растрескивании нужно полностью удалить старое покрытие и нанести новое. Частично облупившуюся пленку также следует полностью удалить на глубину повреждения (чаще всего до субстрата) и нанести новое покрытие. На прочность наружного покрытия влияют также климатич. условия в момент нанесения покрытия. Лучшими условиями являются сухая погода без резких колебаний т-ры и т-ра 5—25°. Спец. покрытия для холодильных камер и холодильников должны обладать стойкостью к резким колебаниям т-ры, вибрации и щелочам, применяемым для мойки. Это требует от пленок эластичности, водонепроницаемости, хорошей адгезии к субстрату и большой прочности. Даны рекомендации по составу лаков и красок для внутренней отделки стальных и цинковых поверхностей холодильников. Г. Логинова

**6П269. Высококачественная эпоксидная смола для покрытий.** Somerville G. R. High build epoxy resin maintenance finishes. «Paint Ind. Mag.», 1959, 74, № 8, 6—8, 31 (англ.).—Кратко рассмотрены эпоксидные смолы (I), отверждаемые полиаминами, мастики холодного отверждения на основе I, мастики для химстойких покрытий на основе смеси каменноугольного пека и I, отверждаемые диэтилентриамином и обеспечивающие при нанесении кистью или распылением получение одинарных (за один проход) покрытий толщиной 0,25 *мм*; обсуждены свойства этих покрытий. Исключительно химстойкие покрытия получают на основе I, наносимых лопаткой, с толщиной пленки до 6,3 *мм*; однако их недостатком является использование ручного способа нанесения. Рассмотрены новые покрытия, получаемые распылением I, не содержащих в своем составе р-ритель или какие-либо другие летучие компоненты. Отмечено, что эти покрытия в отношении стойкости к р-рителям и каустику подобны покрытиям на обычных I, содержащих р-ритель, а по адгезии занимают промежуточное положение между покрытиями на основе I полиэфиров. Приведены рекомендации по применению покрытий на основе I, не содержащих летучих компонентов. Б. Шемякин

**6П270. Исследование отвержденных полиэфирных смол.** Funke Werner. Untersuchungen über gehärtete Polyesterharze. «Farbe und Lack», 1959, 65, № 10, 560—564 (нем.).—Для выявления состава отвержденных полиэфирных смол исследовали выделенные фракционированным осаждением продукты гидролиза и аминолиза этих смол методом ИК-спектроскопии и определением содержания в этих продуктах O и N. Гидролиз проводили KOH, растворенным в бензиловом спирте, а аминолиз — бензиламином и $ZnCl_2$. Степень отверждения полимеров изучали по их набухаемости в различных полярных р-рителях. Приведены графики зависимости состава и выхода продуктов гидролиза от соотношения между стиролом и фумаровой к-той в полимере, а также графики зависимости конечного состава полимера от условий отверждения (чисто термическая полимеризация, полимеризация с различным содержанием перекисей, а также с различным содержанием стирола). Н. Гарденин

**6П271. Определение эластичности пленок поливинилацетатных эмульсий.** Edbrooke P. C., Grimshaw F. P., Pateman R. A. W. The measurement of the flexibility of polyvinyl acetate emulsion films. «J. Oil and Colour Chemists' Assoc.», 1959, 42, № 8, 543—547 (англ.).—Для определения эластичности пленок из эмульсий смол предложен эластомер, который дает

возможность быстро определить эластичность литых пленок эмульсий на основе поливинилацетата и сополимеров винилацетата, измерить угловой изгиб образца при постоянном скручивающем усилии при т-рах от −70° до +40°. Испытуемую пленку помещают в зажим, нижний конец которого закреплен, а верхний — свободный может вращаться под действием постоянного скручивающего усилия, получаемого при помощи грузов, находящихся на блоке с калибровочной шкалой. Испытуемые пленки получают из эмульсий литьем в формы размером 20 × 1,875 *см* с разъемными стенками, покрытыми тонким слоем силиконовой жидкости. Литье следует проводить так, чтобы в пленке не образовывались пузырьки воздуха и другие дефекты. Полученную таким образом пленку разрезают на полоски размером 6,625 × 1,063 *см*, которые перед испытанием высушивают в течение 3 дней над $P_2O_5$. Результаты определений эластичности при разных т-рах изображают в виде кривых в координатах «эластичность — т-ра». Предлагаемым аппаратом можно определить т-ру стеклования полимеров, коэф. рефракции или уд. объем при различных т-рах. Приводятся эксперим. данные о т-рах перехода, полученных при применении различных пластификаторов. А. Л.

6П272. **Исследование лакокрасочных материалов на их длительную термостойкость.** Oelsner E. Untersuchungen über die Dauerwärmebeständigkeit von Anstrichstoffen. «Farbe und Lack», 1959, **65**, № 11, 625—635 (нем.).—Изучали влияние т-ры и времени термообработки на свойства (изменение веса, толщины, блеска, эластичности и цвета) 14 различных лакокрасочных покрытий (П). Термообработку П проводили при 150, 200 и 250° в течение 32 дней. В качестве объектов исследования были выбраны главным образом непигментированные П на основе различных синтетич. смол и их смесей, натуральной олифы и циклокаучука. Приведены результаты исследований и описаны методики испытаний. Установлено, что значительное число органич. пленкообразующих в-в достаточно хорошо выдерживает длительное воздействие т-р порядка 150°, но быстро разрушается при 200°; модифицированные силиконовые смолы и высокофторированные пленкообразующие в-ва выдерживают длительное время термообработку при 200°; хорошей термостойкостью при 250° обладают только немодифицированные силиконовые смолы. Отмечается, что длительная термостойкость П зависит не только от их состава, но также и от факторов, воздействующих на П извне, и практически не может быть предсказана без предварительных испытаний; правильную оценку термостойкости П можно дать только по совокупности данных о скорости его деструкции, потери эластичности изменении цвета в процессе термообработки в заданных условиях. Н. Гарденин

6П273. **Аппарат для определения времени высыхания защитных покрытий при повышенных температурах.** Schwab A. W., Teeter H. M., Cowan J. C. Device to establish drying conditions for protective coatings at elevated temperatures. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1959, 36, № 7, 275—277 (англ.).—Описан аппарат, в основном подобный аппарату Сандерсона, но меньшего, сконструированный в виде термостата, в котором может поддерживаться т-ра до 260°, и допускающий одновременное испытание трех образцов пленок, помещаемых на трех дисках, вращающихся со скоростью 1 об/15 мин. Исследованы покрытия, приготовлявшиеся при помощи центробежного диска при регулируемой толщине пленки ∼0,004 *мм*. Время отлипа определяли обычным способом удаления с диска песка. Установлено, что материал подложки (алюминий, черное листовое железо) влияет на время высыхания покрытий на основе полимеров простых виниловых эфиров — на железе покрытия высыхали быстрее. Б. Шемякин

6П274. **Покрытия по стали горячей прокатки.** Bosch Wouter. Coatings for hot rolled steel. «Canad. Paint and Varnish», 1959, **33**, № 7, 51—52, 84—85 (англ.).—Сообщаются результаты исследований по определению минимально необходимой толщины защитных покрытий по стали горячей прокатки. Отмечено, что обычная концепция, предусматривающая необходимость защиты стали покрытием толщиной ⩾ 0,13 *мм*, не может считаться действительной. Уже предварительные испытания показали, что миним. толщина лакокрасочных покрытий определяется не только типом покрытия, но и способом подготовки поверхности к окраске. Б. Шемякин

6П275. **Методы контрастной окраски микротомных срезов проклеенной или окрашенной древесины.** Plath Erich, Plath Lore. Färbemethoden für Mikrotomschnitte aus verleimten und oberflächenbehandelten Holzwerkstoffen. «Holz Roh- und Werkstoff», 1959, **17**, № 6, 245—249 (нем.; рез. англ.).—Рассмотрена способность микротомных срезов (МС) проклеенной или окрашенной древесины воспринимать контрастную окраску, определяемую поведением различных видов клеев и покрытий по отношению к различным красителям. На отдельных примерах показана возможность, изучением окрашенных МС, выявлять причины дефектов изделий из древесины, связанных с несоответствующей своему назначению склейкой или окраской. Даны общие указания по изготовлению МС и выбору красителей для их обработки. Н. Гарденин

6П276. **Аналитический метод определения меления окрашенных подложек после их экспозиции в естественных условиях.** Garmsen Werner, Kajüter Irmgard. Eine analytische Methode zur Bestimmung der Abkreidung auf bewitterten Tafeln. «Farbe und Lack», 1959, **65**, № 7, 373—375 (нем.).—Подложку укрепляют окрашенной стороной вверх на подставке с уклоном к горизонту. После удаления пыли кисточкой, многократным орошением покрытия дистил. водой и проглаживанием резиновой пластинкой, воду, вместе с отделенными от покрытия выветрившимися частичками пленки и пигментом, переводят в расположенную под подложкой и предварительно взвешенную чашу. После выпаривания воды на водяной бане и сушки при 105—110° в течение 0,5 час. взвешиванием чаши определяют кол-во смытых компонентов краски. Результат выражают в *г* смытой части на 1 $м^2$ подложки. Метод не учитывает выветрившейся части краски и удаленной с ее поверхности в процессе экспозиции на крыше. Приведены цифровые данные эксперим. проверки метода, которые показывают, что удовлетворительная сходимость результатов параллельных определений получается лишь при условии ⩾ 10-кратного орошения и проглаживания покрытия, а также показывают несовершенство органолептич. оценки меления. Н. Гарденин

6П277. **О стойкости лакокрасочных покрытий к химическому воздействию защитного состава упаковочной бумаги.** Göbel J. Verträglichkeit von Lacken mit VPI-Papier. «Farbe und Lack», 1959, 65, № 9, 510—511 (нем.).—Упаковочную бумагу (Б), предназначенную для обертки изделий из стали, Ni, Cr, Co и чистого Al, получают обработкой одной стороны бумажной ленты защитным составом, содержащим дициклогексиламмонийнитрит. Состав выделяет пары, которые, конденсируясь на поверхности изделия, защищают металл от действия $O_2$, $CO_2$ и влаги воздуха. Для выявления возможности применения этой Б для упаковки окрашенных изделий рекомендован упрощенный метод испытания покрытий на их стойкость к действию паров, выделяющихся из состава. Дано описание этого метода и перечислены основные типы лакокрасочных покрытий, стойких и нестойких к воздействию состава. Н. Гарденин

**6П278. Ручной электростатический краскораспылитель.** Roth W. Die elektrostatische Handspritzpistole nach Ransburg. «Technica (Suisse)», 1959, 8, № 20, 1124 (нем.).—Установка для распыления состоит из ручного распылителя с вращающимся колоколом (600 об/мин), электромотора и преобразователя тока (постоянный ток 90 *кв*). Краска подается в колокол насосом или из приемника под давлением. Испытания установки на различных предприятиях США и с красками различного типа выявили, что при окраске изделий небольших габаритов производительность этой установки, по сравнению с ручным воздушным распылением, составляет ~200%, а при окраске больших площадей примерно равноценна последнему. Электростатич. метод снижает расход краски, может проводиться персоналом невысокой квалификации и в отдельных случаях (при окраске штанг, сеток и др.) не требует поворота изделия для окраски его противоположной стороны. Н. Гарденин

**6П279. Прозрачная белая краска в качестве наполнителя для типографской краски и окись алюминия как сырье для указанного наполнителя. 1,2.** Ban Sigeo, Hatano Syôgo. «Сикидзай кёкайси, J. Japan Soc. Colour Mater.», 1960, 33, № 7, 316—325; № 8, 363—372 (японск.).

---

**6П280. Способ структурирования синтетических смол.** Weigel Fritz. Verfahren zur Vernetzung von Kunstharzen. [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 1046323, 4.06.59.—Синтетические смолы, содержащие полимерные цепи с реакционноспособными атомами H, обрабатывают ароматич. сложными эфирами ортокремневой к-ты, переэтерифицированными диоксидифенилметаном или диоксидифенилпропаном. Пример (в вес. ч.). 1825 крезилортосиликата смешивают с 1370 *о*-оксидифенила и нагревают в перегонном сосуде в атмосфере $CO_2$ 3 часа при 350° (при этом отгоняется 780 крезола), затем охлаждают, добавляют к полученной вязкой темно-коричневой жидкости 690 диоксидифенилпропана, нагревают 10 час. при 350° (отгоняется еще 650 крезола) и получают густовязкую массу со средним мол. в. 2400, содержащую 2,4% Si. 10 этой смолы растворяют в 10 моноэтилового эфира этиленгликоля (I) и смешивают с 180 50%-ного р-ра в I жирной алкидной смолы (жирной к-ты 23%, гидроксильное число 274, кислотное число 8,8%). При отверждении в течение 6 час. при 175° получают твердую лаковую плёнку с хорошей термостойкостью, в то время как алкидная смола без добавления вышеуказанного продукта переэтерификации после нагрева в течение 6 час. при 175° имеет такую же вязкость, как и до нагрева. М. Альбам

**6П281. Состав, содержащий раствор глицидного полиэфира и глицидного эфира одноатомного фенола.** Wasserman David. Composition comprising a solution of a glycidyl polyether and a glycidyl ether of a monohydric phenol. [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2891026, 16.06.59.—Пленкообразующие в-ва представляет собой продукт (II) р-ции глицидного полиэфира многоатомного фенола (I) с глицидным эфиром одноатомного фенола (II), отверждающийся под влиянием аминов, дикарбоновых к-т или их ангидридов. Отвердитель (III) может вводиться непосредственно в I или II. В качестве I используют глицидный полиэфир 2,2-*бис*-(*п*-оксифенил)-пропана (IV) или многоатомного алифатич. спирта, с 1,2-эпоксиэквивалентом > 1, жидкий при т-ре 149°, в качестве II — глицидный эфир карданола (V), имеющего в ядре ненасыщ. углеводородный заместитель с 10—28 атомами Е. Максим. весовое соотношение I : II = 300 : 100. В состав входят металлич. сиккативы. Пример. 5 ч. IV и 6 ч. V смешивают до получения однородного р-ра, добавляют 0,9 ч. триэтилентетрамина (VI) и оставляют на 3 часа при обычной т-ре, а затем П отверждают в течение 16 час. при 120°. П пригоден также в качестве заливочного компаунда. Такой же П можно получать смешением 6 ч. V с 0,9 ч. VI, нагреванием смеси в течение 2 час. при 120° и последующими смешением с 5 ч. III и отверждением в течение 16 час. при 120°. Вместо V можно применять другие II, реагирующие с III, с получением во всех случаях П, жидкого при т-ре 149° и способного смешиваться с I и отверждаться. Б. Шемякин

**6П282. Оксизамещенные аллиловые эфиры и их производные.** Shokal Edward C., Tess Roy W. H. Hydroxy-substituted allylic ethers and derivatives. [Shell Development Co.]. Пат. США 2864804, 16.12.58.—Указанные соединения, применяемые для получения алкидных смол, а также в качестве пластификаторов и стабилизаторов для пластиков, получают из полиэпоксидного простого эфира или глицидного эфира моноатомного спирта или фенола [напр., 2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропана] с аллиловым спиртом. Глицидные полиэфиры могут быть получены четырьмя методами. (Примеры 2—4 даны в вес. ч.). 1) 2 моля бисфенола растворяют в 10 молях эпихлоргидрина (I) и прибавляют 1—2% воды; к указанной смеси при 80° в течение 1 часа прибавляют 4 моля NaOH, поддерживая т-ру в пределах 90—110°. I отгоняют, остаток разбавляют приблизительно равным кол-вом бензола, фильтруют, удаляют бензол и получают полиэфир А (ПА) с вязкостью ~150 *пуаз* при 25°, мол. в. 350 и эпоксиэквивалентом 1,75. 2) К р-ру, содержащему 11,7 воды, 1,22 NaOH и 13,38 бисфенола, прибавляют при 46° 14,06 I. Через 25 мин. добавляют 11,7 воды; через 30 мин. начинают промывать продукт водой (4,4 часа), после чего сушат его при 140°. Полученный полиэфир (т. пл. 27°, мол. в. 483) имеет эпоксиэквивалент 1,9. 3) К 276 глицерина и 832 I прибавляют 10 4%-ного р-ра $BF_3$ в эфире, в течение 3 час. поддерживают т-ру в пределах 50—75°, после чего 370 полученного продукта растворяют в 900 диоксана, содержащего ~300 алюмината Na и кипятят 9 час. Смесь фильтруют, фильтрат перегоняют при 150°/200 *мм* и получают 261 полиэфира с эпоксиэквивалентом 2,13 и мол. в. 324. 4) К 228 бисфенола и 84 10%-ного водн. NaOH прибавляют при 45° 176 I, нагревают 80 мин. при 95°, отделяют водн. слой, смолу промывают и сушат при 130°. Мол. вес смолы 710, т. пл. 52°. К 1065 ПА прибавляют 1732 аллилового спирта, нагревают до 65° и прибавляют 0,5 $BF_3$, после чего перемешивают 6 час. при 65°. Отгоняя избыток спирта, получают продукт (II), представляющий собой в основном 2,2-*бис*-(3′-аллилокси- 2-′оксипропокси-4′- фенил)-пропан. Для получения моноаллилового эфира нагревают несколько часов при 65° 1050 ПА, 174 аллилового спирта, 200 ксилола и 1 $BF_3$; продукт состоит в основном из 2-эпоксипропоксифенил-2-(3′-аллилокси-2′-оксипропокси-4″-фенил)-пропана. 50 указанного моноаллилового эфира сополимеризуют при 90° с 60 стирола в присутствии перекиси бензоила или при 65° с 50 ПА в присутствии 5 2,4,6-три-(диметиламинометил)-фенола. В том и другом случае получают твердую смолу. Этерификацией II (52,8) жирными к-тами дегидратированного касторового масла (47,2) в 100 ксилола (несколько часов при 250°) получают мягкую смолу, р-р которой обладает пленкообразующими свойствами. Для получения алкидной смолы нагревают 175,3 II и 43,8 адипиновой к-ты в ксилоле при 230° в течение нескольких часов. Другие алкидные смолы были получены из II (175,3 или 116,8), адипиновой к-ты (35,1 или 29,2) и *п*-*трет*-бутилбензойной к-ты (21,4 или 17,8 соответственно); или из 142 II и 36 фталевого ангидрида. Аналогично получают аллиловые эфиры других полиэфиров и алкидные смолы на их основе. Может быть взят металлиловый спирт или другие замещенные аллиловые спирты. Нагревая 80 сложного эфира адипиновой к-ты в 80 ксилола с р-ром 0,2 перекиси ди-

*трет*-бутила в 10 стирола (55 мин. при 140°), получают полимер, образующий при нанесении на стекло прозрачную пленку. 75 полиэфира с мол. в. 1400 кипятят несколько суток с 80 аллилового спирта и 0,5 $SnCl_4$; получают смолу, ксилольные р-ры которой быстро высыхают на воздухе, образуя твердое, прочное покрытие. Э. Тукачинская

**6П283. Лак на основе фенольной смолы и метод его получения.** Straka Cyril J., Weltman William C. Phenolic resin varnish and method of making the same. [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2885386, 5.05.59.—Предложен способ произ-ва лаковой фенольной смолы, согласно которому фенол (I) реагирует с формальдегидом (II) в две стадии, благодаря чему достигается более высокий выход смолы, содержащей незначительные кол-ва непрореагировавших ингредиентов и полимерных в-в низкого мол. веса. Процесс проводят в реакторе с обратным холодильником. В первой стадии 0,4—0,85 молей II конденсируются с 1 молем I в присутствии 0,1—0,4% (от веса I) кислотного катализатора (напр., HCl, $H_2SO_4$ или $H_3PO_4$) в течение 15—60 мин., при 85—115°. Во второй стадии процесса к реакционной массе добавляют II в кол-ве, необходимом для доведения мол. соотношения I:II до 1:1—1,25, и 0,25—1% (от веса I) щел. катализатора (напр., окиси или гидрата окиси щел. или щел.-зем. металла или аммика). Процесс продолжают еще 30—90 мин., после чего проводят дегидратацию продукта р-ции перегонкой в вакууме $\geq$ 660 *мм* рт. ст. и добавляют р-ритель для получения жидкой лаковой смолы. Пример (в вес. ч.): 600 I, 400 37%-ного II и 1 $H_2SO_4$ нагревают с обратным холодильником 45 мин. при ~100°, вводят 170 37%-ного II и 4,1 гидрата окиси кальция, продолжают нагревание еще 45 мин. и после этого из смеси удаляют воду при нагревании в вакууме 660—685 *мм* рт. ст. Смолу, загустевающую при повышении т-ры до 77°, разбавляют 170 95%-ного этилового спирта. Выход смолы 93,8%, ее уд. в. 1,109, вязкость 1110 *спуаз* при 25°, время желатинирования при 153° 11,3 мин., содержание твердых в-в 64,4%. Б. Шемякин

**6П284. Алкидные гели и содержащие их составы.** Rinse Jacobus. Alkyd gels and compositions containing the same. [J. W. Ayers & Co.]. Пат. США 2892780, 30.06.59.—Способ получения желатинирующих пленкообразующих в-в для покрывных лакокрасочных материалов состоит во взаимодействии при 100—250° (предпочтительно при 150—200°) р-ра алкидных смол (АС), содержащих свободные оксигруппы, с 0,05—2,0% (от веса тверых в-в) органич. производных алюминия типа Al(OAcyl)(*a*)(*b*), где *a* и *b* могут быть одновременно Acyl O, RO (R — алкил насыщ. или ненасыщ., нормальный или изо-, арил, алкилзамещенный арил) или *b* может быть гидроксилом при условии, что *a* будет RO. АС может быть модифицирована насыщ. или ненасыщ. жирными к-тами. Вместо АС может быть использована эпоксиалкидная смола, модифицированная высыхающими маслами. Смесь нагревают до образования геля. Пример (в вес. ч.). К 100 глифталевой АС, модифицированной 30% соевого масла (в виде 50% р-ра в уайт-спирите), нагретой до 160°, добавляют 5 триолеата алюминия (в виде 50%-ного р-ра в уайт-спирите). Реакционную массу нагревают при 170° 1 час, при этом АС желатинирует. Получаемый состав пригоден в качестве связующего для быстровысыхающих тиксотропных красок и может быть смешан с обычными пигментами, р-рителями и сиккативами. Б. Шемякин

**6П285. Сополимеры алкидных смол, винилгалогенидов и виниловых сложных эфиров.** Christenson Roger M. Interpolymers of alkyd resins, vinyl halides and vinyl esters. [Pittsburgh Plante Glass Co.]. Пат. США 2865874, 23.12.58.—Растворимый в ароматич. углеводородах сополимер (СП), образующий на поверхности твердых тел прочные, химически стойкие пленки, получают сополимеризацией 10—50% (предпочтительно 25—40) алкидной смолы (I), и 90—50% смеси мономеров, содержащей 20—80% (предпочтительно 25—75) (от веса смеси) винилхлорида (II) и остальное винилацетат (III). В состав смеси может также входить инициатор свободнорадикальной полимеризации. I получают этерификацией многоатомного спирта смесью дикарбоновой к-ты типа фталевой и ненасыщ. жирной к-ты (напр., смесью фталевого ангидрида и к-т соевого масла). Вместо III могут быть использованы метилакрилат, этилакрилат, металлилакрилат, аллилацетат, металлилацетат или аллилпропионат. Пигментированный р-р СП после сушки образует декоративные пленочные покрытия. Пример (в вес. ч.): 375 I, состоящей из 60% полиэфира пентаэритрита и соевого масла и 40% полиэфира пентаэрита и фталевой к-ты, 625 II, 625 III, 50 перекиси бензоила и 875 ксилола нагревают 8 час. при 75°. После удаления избытка мономеров дистилляцией получают 1000 СП с содержанием 62,5 вес.% II и III. 48,3%-ный р-р СП в ксилоле имеет вязкость 8,84 *пуаз*, цвет по Гарднеру 5—6. Р-р СП высыхает на воздухе с образованием твердых химически стойких защитных покрытий. Д. Бронда

**6П286. Усовершенствование способа производства циклопентадиеновых соединений.** Mundy Cecil Walter Andre, Malyan Cyril Rixton. Improvements in and relating to the production of cyclopentadiene compounds. [Younghusband, Barnes & Co. Ltd]. Австрал. пат. 220806, 11.04.57.—Улучшенный способ произ-ва продуктов взаимодействия циклопентадиена (I) с высыхающим или полувысыхающим маслом (II) состоит в нагревании II до 149—260° и введении в нагретое II тока парообразного I в кол-ве 1—400% (от веса II); при введении I сохраняются атмосферное давление и т-ра в указанных пределах, далее продукт р-ции нагревают в пределах 232—315°. I получают нагреванием дициклопентадиена при 180° в зоне, отделенной от реакционной зоны II; парообразный I в виде струи подается непосредственно из зоны получения в II, нагретое приблизительно до т-ры паров I. Продолжительность введения I в паровой фазе в II может составлять 1—400 час. В качестве II применяют льняное (предпочтительно), перилловое, табачное, соевое, дегидратированное касторовое, тунговое, ойтисиковое и другие масла, а также комбинации II с копалом, стиролом, алкидной и фенольной смолами. Пример. 100 ч. льняного масла нагревают до 232° и вводят 20 ч. газообразного I непрерывной струей в течение > 10 час.; т-ру поддерживают на уровне 232°. Полученный сополимер может быть подвергнут тепловой обработке при 221—315° для получения стандартного масла. Приведены схема и описание простого аппарата лабор. типа для получения I нагреванием дициклопентадиена. Б. Шемякин

**6П287. Высокоплавкие стабилизированные этилцеллюлозные составы.** Krajewski Richard M., Kelly Harold C. Stabilized ethyl cellulose hot melt compositions. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2887396, 19.05.59.—Высокоплавкие этилцеллюлозные составы, предназначенные для получения прочных, но легко удаляемых защитных покрытий (по металлу), стабилизируют небольшими кол-вами различных в-в, в частности 0,005—5% (предпочтительно 0,5—4) (от веса состава) 2,2′-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенолом), 0,1—10% (предпочтительно 2—8) кислотно-эпоксидного соединения и 0,1—2% (предпочтительно 0,1—5) нейтр. органич. фосфитного соединения типа алкил-, арил-, галоидзамещ. алкил- и арилфосфитов и их смесей. Приведены примеры нейтр. органич. фосфитных соединений. В качестве кислотно-эпоксидного соединения может быть диглицидный эфир полигликоля или бисфенола А или эпоксидированный

эфир ненасыщ. жирной к-ты (напр., октил- или бутилэпоксистеарат), эпоксидированный глицерид натуральных ненасыщ. жирных к-т, содержащих 12—22 атома С, в частности эпоксидированное соевое масло. Приведены примеры составов, характеристика цвета, кривые удлинения, а также изменения физ. свойств пленок, подвергавшихся различным тепловым воздействиям. Б. Шемякин

**6П288. Эмалевые композиции для покрытия электрических проводов.** Charlton Malcolm. Enamel composition and electrical conductor coated therewith. [American-Marietta Co.]. Пат. США 2864785, 16.12.58.—Эмалевые композиции (ЭК) для покрытия электрич. проводов представляют собой р-ры поливинилацеталевой (I) и фенолальдегидной (II) смол. II получают конденсацией 0,1—0,6 моля формальдегида (III) с 1 молем *м*- или смеси *м*- и *п*-крезолов. Весовое соотношение I и II 2 : 0,5—2,25. Покрытие из указанной композиции обеспечивает твердую, эластичную, устойчивую к действию истирания и фреона электрич. изоляцию провода. Пример (в вес. ч.). 100 поливинилацетата растворяли в 185 лед. уксусной к-ты и к р-ру добавляли 83 37,5% р-ра III и 6,8 конц. $H_2SO_4$. Композицию нагревали при перемешивании в течение 20 час. при 70°. 13 р-ра $NH_4OH$ добавляли для нейтр-ции р-ра, при этом I высаживалась. I промывали и сушили в токе теплого воздуха при 60°. Содержание в I ОН-групп 6%, ацетатных групп — 81%. Отдельно приготавливали II конденсацией 750 смеси крезолов и 448,4 37,2% р-ра III в присутствии 23,9 триэтаноламина. Конденсацию проводили при 94—98° в течение 2 час. Продукт р-ции охлаждали до 30° и дегидратировали при пониженном давлении, получая прозрачную вязкую отверждающуюся при нагревании II. ЭК получали из 5,33 II и 10,67 I, используя в качестве р-рителей 25,2 смеси крезолов и 58,8 сольвент-нафты. Изоляционную пленку получали 6-кратной окраской провода при скорости его движения 3,66—4,88 *м/мин*. Отверждение покрытия проводили в печи при 275° в течение 1 мин. Покрытие выдерживает действие спиртотолуольной смеси (5 мин. при соотношении р-рителей 70 : 30 и 15 мин. при соотношении 50 : 50), а также кипящего толуола, но разрушается в кипящем спирте. А. Петрашко

**6П289. Водные композиции для покрытий, способы их получения и методы нанесения на изделия.** Toothill Frederick W., Jr, Stieber Joseph A., Hatton Harold L. Aqueous coating compositions, articles coated therewith, and methods for producing them [Rohm & Haas]. Пат. США 2865878, 23.12.58.—Водные дисперсии пленкообразующих в-в (ПВ), содержащие или не содержащие водонерастворимые пигменты, отличающиеся способностью хорошо смачивать субстраты и высокой текучестью, высыхающие с образованием твердого прочного покрытия, содержат в качестве ПВ водорастворимую соль (I) линейного сополимера малеинового ангидрида (1 моль) и ненасыщ. углеводорода (1 моль), содержащего 4—10 атомов С (изобутилена, изоамилена, диизобутилена, дициклопентадиена или дипентена) и водонерастворимый оксиэтилированный алкилфенол (II), содержащий в цепи 1—5 оксиэтиленовых звеньев, а в алкильной группе 8—18 атомов С (*трет*-октилфеноксиэтанол, *трет*-октилфеноксиполиэтоксиэтанол, имеющий в среднем 3—5 оксиэтиленовых звена, *трет*-октилфеноксиэтоксиэтанол или додецилфеноксиэтоксиэтанол). Весовое соотношение I : II от 1 : 2 до 5 : 2. Конц-ия ПВ в водн. дисперсии 5—55%. I с мол. в. 500—5000 получают при добавлении к водн. дисперсии сополимера гидрата окиси аммония и летучего водорастворимого амина до нейтр-ции кислотных звеньев сополимера. Однородную пигментную дисперсию получают при смешении и перетире пигмента со связующим в весовом соотношении соответственно от 1 : 3,5 до 4 : 1. Для облегчения удаления дисперсии из аппарата и повышения ее текучести добавляют 0,5—5% (от веса дисперсии) водорастворимого спирта, напр. метанола, этанола, изопропанола или 2-этокси-этанола. Пример (в вес. ч.). Р-р сополимера малеинового ангидрида с диизобутиленом (мол. соотношение 1 : 1) нейтрализуют гидратом окиси аммония и к 221 полученного 30,5%-ного р-ра II при непрерывном перемешивании добавляют 22 *трет*-октилфеноксиэтанола. Состав разбавляют до 15%-ной конц-ии, наносят распылением на кожу и высушивают в нагретом до 99° воздухе в течение 5 мин. после отверждения получают блестящее водоотталкивающее покрытие. Пигментированную дисперсию получают смешением и перетиром в шаровой мельнице в течение 48 час. 22,1 30,5%-ного р-ра II, 10,1 *трет*-октилфеноксилэтанола, 1 триэтаноламина, 21,8 воды и 45 оранжевого молибдата хрома. Полученная дисперсия отличается однородностью и стабильностью и обладает хорошей адгезией к дереву, бумаге, стеклу и многим другим пористым и непористым поверхностям. Б. Шемякин

**6П290. Процесс получения свободного от зерен полистирольного латекса.** Sutton Ernest Alexander, Basdekis Costas H. Process for obtaining grain-free polystyrene latices. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2842511, 8.07.58.—Получаемый высокопрочный твердый полистирольный латекс (I) обычно содержит небольшое кол-во крупных зерен (КЗ) размером > 0,5 μ, которые мешают применению I в качестве пленкообразующего в-ва. Для удаления КЗ 0,5 ч. кизельгура (II) прибавляют к 100 ч. 50% I, содержащего 1% КЗ, и фильтруют со скоростью 5000 *л/м²* в час, причем физ. свойства I не изменяются. Кизельгур должен содержать 50% частиц размером 30 μ (в диаметре) и 45% частиц размером 10—30 μ, что обеспечивает максим. скорость фильтрации. Фильтрование в отсутствие II или с применением иных добавок приводит к забиванию фильтра. Оптимальный эффект дает применение II (в котором ⩾ 70% частиц имеют размер > 10 μ) в кол-ве 0,1—1 ч. (предпочтительно 0,5—1) на 100 ч. 45—60% водн. I. П. Гринберг

**6П291. Термостойкие покрытия для изоляции электрических проводов.** Йосидзука Кунио. [Сумитомо дэнки когё кабусики кайся]. Японск. пат. 10583, 8.12.59.—Способ получения состава для термостойких покрытий, рекомендуемых для изоляции электрич. проводов, основным компонентом которого является хлорированный парафин. Другие составные части — монтан-воск и $Sb_2O_3$. Покрытия из такого состава обладают значительно более высокой термостойкостью, погодоустойчивостью и более высокой механич. прочностью, чем применяемые в настоящее время покрытия из хлорнафталина. М. Киршна

**6П292. Улучшенные водоотталкивающие отделочные покрытия.** Evans John Gwynant, Meals William Salkeld. Improved water-repellent finishes. [The Bradford Dyels' Association Ltd]. Англ. пат. 814899, 17.06.59.—Предложен способ придания непористым поверхностям пластиков водоотталкивающих свойств путем незначительного, не дающего отлипа отложения на них в-в при применении не менее одного органосиликонового соединения (ОС), содержащего алкил-, и(или) арил-, и(или) аралкилрадикалы, непосредственно связанные с атомом кремния; одновременно или последовательно применяется титановое соединение, способное в очень разб. р-ре подвергаться гидролизу или разложению до окиси или гидроокиси титана. Отношение числа углеводородных радикалов к числу атомов кремния в ОС > 1, но < 2. ОС может быть силаном или смесью метилсилана с ОС, содержащим метильные группы, непосредственно связанные с атомом кремния или быть смесью 20—70% метилполисилоксана, содержащего 2—2,1 метильных радика-

лов на атом кремния, имеющего вязкость > 1000, но < 100 000 *сст* при 25° и 80—30% полиметилсилана, содержащего 1—1,5 метильных радикалов и 0,75—1,25 атомов водорода, связанных с атомом кремния; общее содержание метильных радикалов и атомов водорода на атом кремния составляет 2—2,25. В качестве титанового соединения может применяться тетраалкильный или арильный эфир ортотитановой к-ты. После нанесения покрытия непористой поверхности дают высохнуть без нагревания или нагревают ее до 100—200° в течение времени от нескольких секунд до 30 мин. В качестве непористых поверхностей могут применяться пластики из НК и СК, полиэтилентерефталата, полиамидов, полиакрилата и полиметакрилата, поливинилов и их сополимеров, полистирола, полиэтилена, синтетич. смол, получаемых конденсацией формальдегида с такими соединениями, как фенол, мочевина или меламин, алкидных смол, продуктов взаимодействия казеина с формальдегидом, эфиров целлюлозы и регенерированной целлюлозы, окисленного или полимеризованного льняного масла. Пример. Лист из полиметилметакрилата очищают этиловым спиртом и часть его поверхности промазывают при помощи бумажной ткани, смоченной р-ром, содержащим (в вес. ч.) 1,875 силикона и 0,125 бутилтитаната в 98 лакового бензина (Б). Другую часть поверхности того же листа подобным образом промазывают р-ром, содержащим 2 силикона в 98 Б, а третью часть — р-ром, содержащим 2 бутилтитаната в 98 Б; после этого лист высушивают на воздухе. Выдерживание листа в токе проточной воды показало, что все три испытуемых участка его поверхности имели водоотталкивающие свойства, но участок, промазанный силиконбутилтитанатной смесью, показал лучшие результаты. Б. Ш.

**6П293. Покрытия для строительных блоков и метод их получения.** Asbeck Hans J., Jordan Lloyd J. Coated building blocks and method of producing same. [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2861011, 18.11.58.—При нанесении декоративных покрытий на пористые цементированные или силикатные строительные блоки предварительно заполняют поры до образования ровной поверхности вязкой смолистой смесью полиглицидного полиэфира многоатомного фенола (Э) с 1—10% от веса Э органич. полиамина (ПА) в качестве отвердителя, содержащей диспергированный в ней инертный наполнитель, а затем наносят на неотвержденное порозаполняющее покрытие второй и последующие слои краски, содержащей то же связующее, но пигментированной укрывистым пигментом, и отверждают их. Порозаполняющая смесь может состоять из 6—60 ч. ПА, ~600 ч. полиглицидного полиэфира ди-(*n*-оксифенил)-диметилметана, 190 ч. ароматич. р-рителя и 380 ч. наполнителя. Верхние покрытия имеют тот же состав связующего, но содержат в качестве наполнителя 46—90 ч. коллоидального каолина, а в качестве пигмента 125—250 ч. $TiO_2$. Пример порозаполнителя (в вес. ч.): 172,4 осажденного углекислого кальция, 2,3 дистеарата алюминия, 267,6 Э и 84,4 ксилола (I). Примеры составов для покрытий (в вес. ч.): 1) 113,4 рутильной $TiO_2$, 1,8 красного кадмия (CdS + CdSe на $BaSO_4$), 20,9 каолина (или бентонита), 272 Э, 84,8 I и 16,3 5%-ного р-ра в I парафина (II). Пигменты, $^1/_3$ Э и $^1/_2$ р-рителя перетирают на вальцовой мельнице и затем добавляют остальное кол-во компонентов; 2) 91 рутильной $TiO_2$, 0,11 зеленого фталоцианина меди, 0,22 желтой окиси железа, 40,8 каолина, 279 Э, 86,2 I и 16,3 II; 3) 56,7 рутильной $TiO_2$, 45,3 окиси хрома, 1,4 желтой окиси железа, 0,91 синего фталоцианина меди, 32,2 каолина, 279 Э, 86,2 I и 16,3 II. Для отверждения Э при 20—25° рекомендуется применение этилендиамина в кол-ве 1—10% от веса Э, смешиваемого с составом непосредственно перед его применением на пористых поверхностях. Б. Шемякин

**6П294. Получение покрытий, содержащих порошки окислов металлов и в том числе магнитный порошок окиси железа.** Мидзуки Эйити, Аками Горо. [Фудзи сясин фируму кабусики кайся]. Японск. пат. 15, 5.01.60.—Порошок окисла металла вначале обрабатывают в вакууме, а затем либо сохраняя вакуум, добавляют все остальные компоненты и хорошо перемешивают, либо сохраняя вакуум, добавляют часть компонентов, после чего хорошо перемешав, повышают давление до нормального, добавляют остальные компоненты и вновь все хорошо перемешивают. Полученной смесью покрывают поверхность ленты для магнитной записи. Пример. (в *кг*). В резервуар загружают 20 $\gamma$-$Fe_2O_3$, при помощи вакуум-насоса выкачивают воздух и в течение 1 часа выдерживают порошок $\gamma$-$F_2O_3$ в вакууме 1 *мм* рт. ст. Затем, поддерживая вакуум и все время строго следя за тем, чтобы в резервуар не попал воздух, загружают смесь, состоящую из 20 бутилацетата и 1 касторового масла в виде аэрозоля. Когда смесь хорошо перемешается, повышают давление до нормального и загружают путем распыления лак из 8 нитроцеллюлозы, растворенной в смешанном р-рителе (30 бутилацетата, 10 этилацетата и 20 толуола), и все тщательно перемешивают. Полученным р-ром покрывают ленту для магнитной записи слоем толщиной 20 $\mu$ (из расчета толщины сухой пленки покрытия). Изготовленная таким методом лента для магнитной записи обладает по сравнению с ныне применяемыми лентами высоким сопротивлением истиранию, ее механич. прочность возрастает более чем в 2 раза. М. Кирпша

**6П295. Краски, пигментированные железным порошком.** Bird Charles Ernest. Paints pigmented with iron powder. [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 821133, 30.09.59.—Предложены краски, пригодные для непосредственного нанесения в качестве подслоя (П) на железные или стальные, в том числе кородированные поверхности, на которые затем можно наносить покрытия без предварительной очистки таких поверхностей. Краски содержат ⩾ 75% (от веса сухой краски) пигмента [напр., железного порошка (I)] и пленкообразующее в-во [напр., эпоксидные смолы (II) или пластифицированный полистирол (III)], растворенные в органич. р-рителе. Примеры. В качестве II для покрытий на основе цинковой краски рекомендуется состав, образующий после высыхания пленки, содержащие 95% I (порошок проходит через сито 90—120 меш) и 5% III. I смешивают с р-ром III в ксилоле или сольвент-нафте, получаемую пасту тщательно перетирают на вальцах и по мере необходимости добавляют ксилол. П для красок на основе Al-Zn-сплава может содержать после высыхания ⩾75% I и остальное — главным образом II. Более предпочтительным для этих красок является состав П, приготовляемый из 10 ч. I, 2 ч. отверждаемых на холоду II и 0,4 ч. отвердителя для последних, но можно применять и состав, содержащий 90% (от веса сухой краски) I и остальное главным образом III. В качестве пигмента для последующего грунтовочного покрытия может быть применен пигмент из алюминиевого сплава и небольшого кол-ва (0,5%) цинка, с добавлением 2,5—5% окиси магния, которую следует вводить небольшими порциями во избежание разрыва электрич. контакта между железными частицами в высохшей красочной пленке, способствующего превращению ржавчины в магнетит в результате хим. или электрохим. взаимодействия с металлич. частицами краски. Б. Шемякин

**6П296. Получение желтого крона.** Миямото Киётоси. [Кикути сёкусё когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2962, 24.04.59.—Из растворимой Pb-соли осаждают основной хлористый свинец, к осадку добавляют кислый осадитель, напр. смесь бихромата щел. металла с $H_2SO_4$ или смесь бихромата щел. ме-

талла с $H_2SO_4$ и какой-либо растворимой солью $H_2SO_4$. В результате р-ции получают желтый крон, основным компонентом которого являются хромат свинца или смешанные кристаллы хромата и сульфата свинца. Пример. К 3000 *мл* водн. р-ра нитрата свинца, содержащего 331 *г* нитрата свинца, добавляют 600 *мл* водн. р-ра хлористого натрия, содержащего 59 *г* NaCl и 500 *мл* водн. р-ра едкого натра, содержащего 40 *г* NaOH; поддерживают pH смеси в жидкой фазе на уровне ~7 и осаждают из р-ра основной хлористый свинец. К осадку небольшими дозами добавляют 1500 *мл* смешанного р-ра, содержащего 104,3 *г* бихромата натрия ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$) и 30 *г* 100%-ной $H_2SO_4$. Когда смесь полностью прореагирует, ее нейтрализуют $Na_2CO_3$ и доводят pH смеси до 5—6,2. Осадок промывают водой и просушивают, в результате получают 314 *г* мелкозернистого порошка желтого крона. Полученный крон совершенно не обладает дихроизмом. М. Кирпша

**6П297. Восстановление целостности полиамидных покрытий.** Канада Сигэру. [Фурукава дэнки когё кабусики кайся]. Японск. пат. 9584, 9.11.56.—Способ устранения трещин или отверстий, возникающих в процессе покрытия полиамидом изделий (напр., проводов), ранее покрытых полиэтиленом или поливинилхлоридом, состоит в том, что в поврежденных местах снимают полиамидную пленку, наносят на эти места полиамидный пластырь, состоящий из 20—30 ч. полиамида, 40—60 ч. фенола или *м*-крезола (их смеси) и 40—60 ч. разбавителя, обладающего идентичными свойствами с р-рителем, и высушивают при нагревании. Производя эту операцию 7—8 раз, можно достигнуть толщины первичного полиамидного покрытия, что позволяет сохранить внешний вид изделия. Процесс сушки пластыря осуществляют при 50—60° и заканчивают при 100—120°. Необходимо, чтобы процент содержания полиамида в пластыре был высок, чтобы его вязкость не превышала при 20° 30 000 *сст* и чтобы он высыхал быстро, не допуская растворения полиэтилена или поливинилхлорида. Пример. Поврежденное место на двухжильном плетеном кабеле связи, покрытом полиэтиленовой пленкой толщиной 0,4 *мм* и полиамидной пленкой толщиной 0,15 *мм*, обнажают до полиэтилена и покрывают пластырем, состоящим из (вес. ч.) 25 полиамида (поликапролактама), 55 фенола, 45 дихлорэтана (при 20° 4700 *сст*). С помощью сушильного пистолета обработанную поверхность нагревают в течение 10 сек. до 60°, постепенно повышают т-ру до 110° и сушат (общая продолжительность 1 мин.). Эту операцию производят 8 раз. Используемый здесь полиамид получают путем конденсации двуосновных к-т и диамина, полимеризации лактамов или конденсации диизоцианата и диамина. А. Фрадкин

**6П298. Нанесение лучеобразных инкрустаций на лакированную поверхность.** Мацутани Хидэдзиро. Японск. пат. 334, 23.01.57.—Изделие из дерева, напр. поднос, крышку обеденного стола, подставку для зеркала, покрывают лаком. Не ожидая полного высыхания лака, на лакированную поверхность в направлении от центра к внешнему краю наносят кисточкой цветной порошок (П), напр. П золота или серебра, после этого инкрустируемое изделие начинают вращать вокруг своей оси в течение 2 мин. со скоростью 350—500 об/мин. Под воздействием центробежной силы П начинает сползать по лакированной поверхности в радиальном направлении от центра к внешнему краю изделия. Когда П более или менее равномерно распределится по всей поверхности инкрустируемого изделия, последнее устанавливают на горизонтальной вращающейся вокруг своей оси подставке лакированной поверхностью вверх. Перпендикулярно к инкрустируемой поверхности устанавливают вращающийся вокруг своей оси в вертикальном направлении диск, покрытый с одной или обеих сторон смесью лака с П для инкрустации, отличной по цвету от поверхности инкрустируемого изделия. Оправка с инкрустируемым изделием вращается со скоростью 3—5 об/мин, а диск со скоростью 250—300 об/мин, под воздействием центробежной силы смесь разбрызгивается с поверхности диска на поверхность инкрустируемого предмета. Завершающий процесс инкрустирования продолжается 2—4 мин. Патентуемый метод нанесения инкрустаций дает возможность получить многоцветную (5 и более цветов) инкрустированную поверхность с радиальным расположением узоров. М. Кирпша

**6П299. Пластмассовые покрытия по металлу, наносимые в псевдоожиженном слое или пламенным напылением.** Becker Helmut, Carlowitz Bodo, Gärtner Claus. Nach dem Wirbelsinter- oder Flammspritzverfahren auf Metalloberflächen aufzubringende Kunststoffüberzüge. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1046807, 11.06.59.—Для повышения прочности сцепления пластмассовых покрытий с металлом, на котором их получают нанесением в псевдоожиженном слое или пламенным напылением порошка полимера, в последний вводят S или ее соединения. Напр., прочность сцепления покрытия из полиэтилена низкого давления с металлом повышается от 130 до 160 *кг/см²* при введении в порошок полиэтилена 0,1% S. М. Альбам

**6П300. Окрашивание древесины.** Ониси Ясухиро. Японск. пат. 6293, 15.08.57.—Парафин, масло плодов сумаха (*Rhus succedanea*), карнаубский воск подогревают до их полного расплавления. В расплаве одного из указанных продуктов растворяют масляную краску, после чего загружают древесину и выдерживают ее в расплаве с т-рой 200—250° до тех пор, пока древесина не пропитается этим расплавом. Затем древесину вынимают из расплава и охлаждают. В результате получают древесину, не боящуюся влаги и не выцветающую на солнце. Способ рекомендуется для обработки древесины, предназначенной для изготовления мебели. М. Кирпша

**6П301. Способ уменьшения кратерообразования в покрытиях.** Dannenberg Hans. Method for minimizing the formation of craters in surface coatings. [Shell Development Co.]. Пат. США 2884339, 28.04.59.—Высокоэффективный способ предотвращения или максим. уменьшения кратерообразования или образования точечных отверстий в покрытиях на основе полиэпоксидов и главным образом на основе глицидных полиэфиров многоатомного фенола или 2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропана (I), имеющих эпоксиэквивалент 1—2, содержащих в качестве отверждающего агента фенолальдегидные смолы, состоит в образовании между металлич., деревянной, пластич., стеклянной, оштукатуренной или текстильной подложкой и покрытием тонкого слоя из линейного полимера, представляющего собой сополимер (мол. в. 4000—50 000) сложного эфира ненасыщ. спирта и насыщ. монокарбоновой к-ты и этиленового мономера, имеющего основную углеводородную цепь, к которой присоединено множество длинных алкильных боковых цепей, содержащих 16—32 атомов C и множество полярных групп (эфирных, карбоксильных или гидроксильных). В качестве сополимера могут быть использованы гидролизованный сополимер сложного винилового эфира жирной к-ты, содержащей до 6 атомов C, и α-олефина (II), содержащего > 16 атомов C, сополимер аллилового эфира жирной к-ты и II, сополимер акриловой к-ты и II и др. Сополимер вводится в лак для покрытия в кол-ве 0,01—1% (от веса сухого в-ва лака). Пример. Состав для покрытия был приготовлен смешением 210 ч. I с 311 ч. ксилола и 417 ч. изофорона. К нему было добавлено 0,1% (от веса твердых в-в лака) сополимера винилацетата и смеси II, содержащих 16—18 атомов C (мол. соотношение компонентов 5 : 1, мол. в. 15 000). Состав наносили на пластинку из белой жести и

отверждали при 204° в течение 10 мин. Полученное покрытие совершенно не имело воронок, в то время как то же покрытие без добавления сополимера в тех же условиях нанесения и отверждения показало значение кратерообразования, равное 5 (кол-во кратеров > 100). Б. Шемякин

6П302. **Полировальный состав.** Shiells Arthur. Plate polish. Австрал. пат. 220362, 1.05.58.—Полировальный состав состоит (в *г*) из 4500 воды, 170 аммиака, 141,5 «Proxide», 283 скипидара, 226 метилированного спирта, 1360 мела для побелки, 450 охры, 141,5 бентонита (порошка) и 170 мыла. Б. Шемякин

6П303. **Получение стойких против бронзирования составов, содержащих свинцовую соль тетрабромфлуоресцеина.** Thompson James F. Bronze-resistant compositions comprising tetrabromofluorescein lead salt and preparation thereof. [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2865771, 23.12.58.—Предложены новые, улучшенные пигментные составы (ПС), на основе органич пигментов для получения типографских красок (КР) с пониженной бронзирующей способностью. ПС содержит красный пигмент с антибронзирующими свойствами и состоит по существу из Pb-соли 2,4,5,7-тетрабром-3,6-диоксифлуорана (тетрабромфлуоресцеина) (I), смешанного с 1—10% аминоканифоли или смесью дегидро-, тетрагидро- и дигидроабиетил- и декстропимариламином канифоли и 1—10% красного кислотного красителя типа кислотного красного ализаринового Б, виоламина Б, гало-3,6-диоксифлуорана, напр. 2,4,5,7-тетрабром-, 12,13,14,15-тетрахлор-3,6-диоксифлуорана (II), 2,4,5,7-тетрабром-12,13,14,15-тетрахлорфлуоресцеина и др. Пигментную пасту (ПП), пригодную для получения КР, содержащей термоотверждаемую типографскую олифу или модифицированное канифолью пленкообразующее в-во и высококипящий алифатич. углеводородный р-ритель, получают смешением ПС с олифой. Пример. (в вес. ч.). К 1200 водн. пульпы, состоящей из 300 Pb-соли I и 900 воды, добавляют 15 Na-соли II, перемешивают и добавляют 15 смеси. После тщательного перемешивания при обычной т-ре (~24°), 330 полученного красного ПС вводят в 670 термоотверждаемого связующего, состоящего из 368 пентаэритритового эфира канифоли с кислотным числом (КЧ) 16 и 302 керосина (III) с т. кип. 280—315° до образования красной печатной ПП. Краску получают смешением 50 ПП с 25 олифы, состоящей из 12,5 канифоли, модифицированной малеиновой к-той, с КЧ 20 и 12,5 III с т. кип. 243—260° и 25 олифы, состоящей из 12 канифоли, модифицированной фенолом, с КЧ 18, 12 III с т. кип. 243—260° и I октаноата алюминия. Полученная КР после применения для печати и отверждения дает отпечатки с низким бронзирующим эффектом и высоким глянцем, в противоположность тусклым, бронзирующим отпечаткам, получаемым с подобной же КР, но приготовленной без смеси и Na-соли II. Б. Шемякин

6П304. **Получение типографских чернил для нанесения на поверхность стеклянных изделий при высокой температуре.** Мияната Хацутаро. [Масуда Мицугу]. Японск. пат. 4976, 13.06.59.—К фракции сосновой смолы, кипящей при 260—280°/3 *мм* рт. ст., добавляют 1—2% NaOH или $Al(OH)_3$, смесь нагревают при нормальном давлении до т-ры ~270°, в результате чего получают твердую массу. К последней добавляют сосновое масло, парфюмерное растительное масло, поверхностноактивное в-во, порошок свинцового стекла и термостойкий пигмент. Смесь хорошо перемешивают и получают пасту, которую типографским путем наносят на стекло. Пример. Получение белил с т-рой спекания со стеклом 580—600° (в вес. ч.). К 27 ч. сухого порошка стекла (PbO 60%, $Na_2O$ 10%, $SiO_2$ 25%, $B_2O_3$ 5%) с размером частиц 10 μ добавляют 3 обезвоженных прокаливанием титановых белил и 6,3 связующего, все хорошо перемешивают и типографским путем наносят на поверхность стекла. Стекло прокаливают при 580—600° и получают на поверхности стекла прочный необходимый рисунок или необходимую надпись. Для получения связующего сосновую смолу подвергают фракционированной перегонке в вакууме (3 *мм* рт. ст.), отбрасывают продукт первичной перегонки и отбирают фракцию, перегоняющуюся при 260—280°. К указанной фракции добавляют 1% NaOH, смесь при нормальном давлении подогревают до 270° и охлаждают. К 40 образовавшейся твердой массы добавляют 45 соснового масла, 10 гвоздичного масла и 1 неионогенного поверхностноактивного в-ва, все хорошо перемешивают и полученную смесь используют как связующее. М. Киршна

6П305. **Лаковая эмульсия для литографских плит.** Hodgins George R., Leonard Robert F. Lacquer emulsion for lithographic plates. [Litho Chemical and Supply Co., Inc.]. Пат. США 2865873, 23.12.58.—Лаковые эмульсии (Э) для предварительно сенсибилизированных литографских плит содержат в качестве светочувствительного компонента продукт конденсации *n*-диазодифениламина и формальдегида, а в качестве пленкообразующего в-ва сополимер (СП) винилхлорида (I) с винилацетатом (II). Новые Э сочетают прекрасную адгезию с высокой стойкостью к к-там. Пленки, получаемые из этих Э, очень восприимчивы к типографским краскам. Состав Э (в %): 3,53 частично гидролизованного СП, 6,95 диизобутилкетона, 10,24 ксилола, 0,8 полиоксиэтиленсорбитмоностеарата, 0,09 сорбитмоностеарата, 1,13 сорбитмоноолеата, 3,5 пигмента (П), 15,51 100%-ной аравийской камеди (гуммиарабика), 4,09 85%-ной фосфорной к-ты, 0,11 100%-ного фенола и 54,05 воды. В качестве П может быть Са-соль 1-окси-1',2-азонафталин-5-сульфокислоты. Составы СП (в %): 1) 91 I, 3 II и остальное — виниловый спирт или 2) 86 I, 13 II и 1 малеиновой кислоты. Б. Шемякин

6П306. **Нанесение виниловых пленок на поверхность оттиска географических карт.** Тамагами Тоитиро. Японск. пат. 2984, 24.04.59.—На железную или какую-либо другую металлич. плиту размером 78,75 × 157,5 *см* и толщиной ~1,5 *мм* наносят ровным слоем хромовое покрытие (ХП) толщиной ~2 *мм* с таким расчетом, чтобы поверхность плиты не имела совершенно игольчатых раковин. Затем плиту нагревают до ~90° и промывают XII ксилолом для удаления грязи. После этого на XII накладывают виниловую пленку толщиной 0,004—0,007 *мм* и пропускают плиту через резиновые вальцы. Когда виниловая пленка плотно пристанет к поверхности XII и не будет иметь складок, на нее накладывают оттиск географич. карты изображением к поверхности пленки, поверх карты накладывают какую-либо ткань того же размера, что и виниловая пленка, и металлич. лист того же размера и толщины, что и первый нижний металлич. лист, все это помещают под пресс и в течение 15—20 мин. прессуют при 100—150° под давл. 70—105 *кг/см²*, затем все вынимают из-под пресса и на ~5 мин. оставляют остывать в покое при ~20°. После этого осторожно снимают верхний металлич. лист, затем ткань и, наконец, осторожно отделяют виниловую пленку вместе с прилипшей к ее поверхности картой от поверхности нижнего металлич. листа. М. Киршна

---

**См. также раздел:** *Химия высокомолекулярных соединений* и **рефераты:** Синтетические смолы для лаков и покрытий 6П150, 6П157, 6П311, 6Л52, 6Л165. Новый отвердитель для эпоксидных смол 6П46. Красители для печатных материалов 6Л169. Произ-во аморфной $SiO_2$ 6П322. Защита от коррозии лакокрасочными покрытиями 6И133, 6И171, 6И198, 6И203, 6И205, 6И208, 6И213, 6И217, 6И218, 6И224, 6И240, 6И250, 6И253, 6И255. Подготовка металлич. поверхности и применение сва-

рочных красок 6И215. Методы обработки поверхности алюминия 6И193. Обработка поверхностей силиконами 6П52. Целлюлозные покрытия для винильных сополимеров 6П125. Пленки для перевязочных целей из р-ров синтетич. материалов 6П130. Образование тонких полимерных пленок под действием электронной бомбардировки 6Е80. Окраска строительных конструкций 6И216. Нанесение огнезащитных покрытий на поверхность изделий 6И367. Окраска древесины, обработанной огнезащитными солями 6М21. Автоматич. метод определения температурной зависимости реологич. свойств пластизолей 6П8. Анализ алкидных смол 6П9. Вопросы промышленной гигиены 6И348. О дерматитах, вызываемых эпоксидными смолами, и защите от них 6И349.

## КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

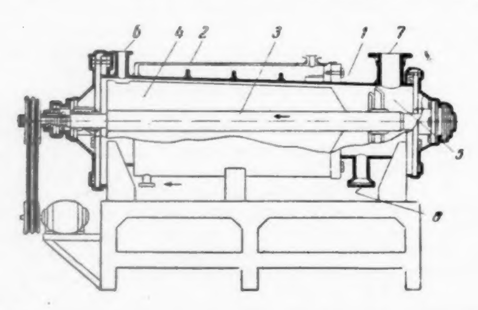
Редактор *Д. М. Сандомирский*

6П307. **Задачи резиновой и перерабатывающей пластмассы промышленности.** Ганев Г. Задачи на каучуковата и прерабатващата пластмаси промишленост. «Химия и индустрия (Бълг.)», 1960, **32**, № 2, 35—37 (болг.).—Рассмотрены задачи резиновой и пластмассовой пром-сти Болгарии в связи с решениями VII съезда БКП и последующих Пленумов ЦК БКП по ускоренному экономич. развитию Болгарии. М. Альбам

6П308. **Эластомеры и пластмассы.** Massakazu Outa. Elastômeros e plastômeros. «Rev. politécn.», 1959, № 174, 33—38 (порт.).—Обзор. Библ. 40 назв. Г. Герцфельд

6П309. **Латекс.** Veen J. S. Latex. «Chemie en techniek», 1960, **15**, № 6, 298—300 (гол.).—Обзор свойств и областей применения натурального латекса. К. Герцфельд

6П310. **Непрерывные автоматизированные концентрирование и отгонка мономеров из латекса.** Gudheim Arne R. Continuous automatic concentration and stripping of latices. «Rubber Age», 1960, **87**, № 3, 466—469 (англ.).—Аппарат для одновременного концентрирования и отгонки состоит из усеченного конуса *1*, окруженного рубашкой *2*, в которую подают теплоноситель (пар, горячая вода). Внутри *1* находится вращающийся вал *3* с лопастями *4*, почти касающимися стенок *1*. На конце *3* расположен сепара-




тор *5*, гасящий пену и препятствующий попаданию латекса (Л) в линию для выхода газов. В смесителе создают вакуум 685—735 *мм*, благодаря чему Л конц-ией ⩽ 20% из системы засасывается в *1* через штуцер *6*. При этом выделяющиеся газы (воздух, стирол) уходят через патрубок *7*, а Л под действием центробежных сил попадает на нагретые стенки *1*, достигая за 20 сек. конц-ии 60—65%. Концентрат удаляется через патрубок *8*. В пространстве между концами *4* и стенкой *1* центробежные силы уравновешивают силу тяжести, благодаря чему Л полностью смачивает стенки. Требуемая конц-ия достигается автоматич. регулированием подачи Л и пара. Испаренная влага через *5* попадает в конденсатор. Для окистки стенок *1* устанавливают *3* так, чтобы *4* едва касались стенок, и медленно поворачивают его. Кроме того, в стенках *1* имеются патрубки для чистки паром. Кол-во отгоняемого стирола (по логарифмич. шкале) прямо пропорционально кол-ву испаренной воды. Поэтому, если содержание стирола в исходном Л высоко, в Л предварительно вводят рассчитанное кол-во воды. При содержании стирола >2% необходим вторичный пропуск предварительно разб. концентрата через аппарат. Описываемый способ отгонки экономичнее известных ранее. И. Шмурак

6П311. **Новая каучуковая смола.**—. Nytt kautschukharts. «Kemikaliefacket», 1960, **19**, № 4, 83, 98, 100, 102 (шведск.).—Продукты изомеризации каучука (ИК) (сюркопрены) применяют в виде р-ра в углеводородах. ИК обладают низкой вязкостью, кипят при 260—290°, плавятся между 110 и 130°; кислотное число < 4. ИК легко совмещаются с ароматич. углеводородами, минер. маслами, скипидаром, различными лаками, смолами и красками. ИК применяют в качестве связующего в грунтовках и теплостойких покрытиях, ингредиента в щелочестойких красках для полов и резиновых смесях, а также в полиграфии. Л. Антонов

6П312. **Завод неопрена в Лондондерри.**—Neoprene production plant at Londonderry. «Engineer», 1960, **210**, № 5454, 244—245 (англ.).—Новый з-д фирмы Дюпон (США) пущен в ход в Северной Ирландии (Англия) летом 1960 г.; рассчитан на ~22 000 *т/год* различных сортов неопрена (в том числе латекса). Приведена схема основных непрерывных процессов произ-ва и ряд характерных производственных данных. Вместо вымораживания полимер выделяют из латекса на барабанных сушилках в виде пленки толщиной ~0,2 *мм*. Последнюю дублируют и свертывают в жгуты на спец. машинах. М. Лурье

6П313. **Завод для производства бутилкаучука в Европе.** Curran J. Albert. How and why butyl moved to Europe. «Petrol. Refiner», 1959, **38**, № 12, 113—116 (англ.).—История создания и технич. характеристики з-да для получения бутилкаучука, построенного во Франции и вступившего в строй в апреле 1959 г. Производительность его достаточна для удовлетворения потребности в бутилкаучуке Западной Европы. А. Донцов

6П314. **Во Франции пущен 1-й в Европе завод бутилкаучука.** Gattegno R. La France met en oeuvre la première usine européene de caoutchouc Butyl. «Ind. pétrole», 1960, **28**, № 7-8, 43—46 (франц.).—Краткое описание пущенного в Порт-Жероме в 1959 г. з-да бутилкаучука на 20 000 *т* в год. Фирменное название каучука — сокобутил. М. Лурье

6П315. **Промоторы термического взаимодействия бутилкаучука с белой сажей, не изменяющие цвета резины.** Wolf Ralph F. Non-discoloring promoters of butyl rubber-reinforcing silica thermal interaction. «Rubber World», 1960, **142**, № 2, 81—86 (англ.).—Для выбора не изменяющих цвета резины промоторов (П) термообработки смесей бутилкаучука марок Enjay Butyl 268(БК-I) и 365(БК-II) и хайсила исследовали > 24 в-в различных классов и их комбинаций. Термообработку смесей состава (вес. ч.): БК 100, хайсил 233 50, глицерин 3, П 1 проводили 10 мин. в резиносмесителе с начальной т-рой 149°. При обработке т-ра не превышала 193°. Эффективность П оценивали после введения в смесь обычных вулканизующих агентов и вулканизации по изменению цвета резины и физ.-мех. свойствам. Их сравнивали с контрольными термообработанными образцами без П. Наиболее эффективными П, не меняющими цвета резины и придающими ре-

лучшие высокие физ.-мех. свойства, оказались морфолиндисульфид (I) для БК-I и БК-II и двухатомные фенолоспирты (эмберол ST-137) (II) для БК-I. II больше влияет на сопротивление разрыву и раздиру, I — на модуль. Вулканизаты смесей БК-I, подвергнутых термообработке без II и в присутствии I или II, имеют, соответственно, сопротивление разрыву 202, 191, 220 *кГ/см²*, сопротивление раздиру 70, 50, 95 *кГ/см²*, модуль (500%) 69, 150, 102 *кГ/см²*. Следующими по эффективности являются мочевина (III) и гидроперекись кумола. Сравнивали резины из БК-II, содержащие II, из смесей предварительно термообработанных и смешанных на холоду. При одном II модуль первых всегда выше, а относительное удлинение ниже, чем у вторых, что указывает, по мнению авторов, на взаимодействие между БК и наполнителем в процессе термообработки. Усиливающее действие II, не вызывающих изменения цвета, не меньше, чем у II, окрашивающих смеси: *п*-хинондиоксима, дибензо-*п*-хинондиоксима (IV) или *п*-нитрозобензола (V). Напр., при термообработке с V модуль (500%) возрастает с 69 до 164 *кГ/см²*. В смесях бутадиенстирольного каучука (SBR-1500) I, II, III не обладают заметной активностью при термообработке, активным II является IV, но в его присутствии резина окрашивается в черный цвет.

А. Донцов

**6П316. Влияние бромбутилкаучука в смесях из бутилкаучука.** Bluestein A. C., Grossman R. F. Effects of brominated butyl in butyl rubber compounds. «Rubber World», 1960, 142, № 1, 98—102 (англ.).—Исследовали физ.-мех. и электрич. свойства, гигроскопичность и старение резины, содержащей помимо бутилкаучука (БК) различные кол-ва бромированного БК (ББК). Для заметной вулканизации за счет р-ции окислов металлов со связанным Br необходимо ввести ⩾ 25% ББК и достаточное кол-во окислов. При введении 13% ZnO скорость вулканизации не меняется, модули (200%) растут с 18,2 до 22 *кГ/см²*, сопротивление разрыву и относительное удлинение изменяются мало (соответственно, 105 и 99 *кГ/см²* и 720 и 710%). Введение только 5 вес. ч. ZnO уменьшает модуль до 20 *кГ/см²*. При применении $Pb_3O_4$ высокие (12 вес. ч.) и низкие (⩽ 5 вес. ч.) его дозировки не приводят к вулканизации, при оптимальной дозировке (7 вес. ч.) физ.-мех. свойства вулканизатов хуже, чем полученных с ZnO. Применение $PbSiO_3$ еще больше уменьшает модуль. Все образцы обладают повышенной гигроскопичностью, большей при образовании растворимых ($ZnBr_2$) и меньшей — нерастворимых ($PbBr_2$) бромидов, но во всех случаях превосходящей гигроскопичность исходного БК. Поэтому, хотя по электрич. свойствам до увлажнения образцы не уступают вулканизатам БК, их не рекомендуют применять в изделиях, где требуется высокое постоянство электрич. свойств. Вулканизаты, содержащие ББК, обладают повышенным, по сравнению с вулканизатами БК, сопротивлением старению при повышенных т-рах (120—150°). Это справедливо для вулканизатов с S, фенолформальдегидной смолой и хинонами. Их эксплуатация возможна при т-рах ⩽ 120°. А. Донцов

**6П317. Процесс производства силиконового каучука.**—. Flexible process makes silicone rubber. «Chem. Engng», 1960, 67, № 14, 102—105 (англ.).—Описано произ-во ~50 промышленных и ряда опытных типов силиконового каучука (I), силиконовых смол и жидкостей на з-де фирмы General Electric в Уотерфорде (США). Процесс начинается с получения смеси продуктов р-ции Si с хлористым метилом и выделения диметилдихлорсилана (II) фракционной перегонкой; остальные компоненты смеси — триметилхлорсилан и метилтрихлорсилан — используются для произ-ва смол и жидкостей. Гидролиз II ведут при 30—52° в реакторе емк. ~900 *л*, со стенками, покрытыми стеклом. Водн. фазу, содержащую HCl и силоксаны (III), разделяют в реакторе, HCl удаляют, а III переводят в аналогичный реактор, где следы HCl нейтрализуют $Na_2CO_3$. Затем III подают на плоские фильтры для отделения солей, образовавшихся при нейтр-ции. Продукты гидролиза II — силоксаны начинают полимеризоваться в реакторе. Во время предварительной полимеризации в первом реакторе частично образуется структурированный продукт, его отделяют перегонкой под атмосферным давлением. При этом пространственный полимер отделяется в виде донных остатков, фракции с линейным строением конденсируются и подаются в сосуд из нержавеющей стали одновременно с кислотным или щел. катализатором. Сюда вводится также триметилсилоксан, служащий агентом обрыва цепи. Для придания конечному продукту необходимых свойств могут быть добавлены и другие III. Полимеризацию ведут с перемешиванием ~8 час. при 100—200°, после чего продукт стабилизируют при более низкой т-ре агентами, нейтрализующими действие катализаторов. Стабилизированный I поставляют в виде каучука или маточных смесей, содержащих усилители, разбавители, красители и другие ингредиенты. Крупные бечи обычно изготовляют в червячном смесителе, сильно наполненные смеси — в смесителе типа Бенбери. Для удаления загрязнений все смеси стрейнируют. Готовую продукцию выпускают в виде блоков, жидких низкомолекулярных продуктов, ксилольных или толуольных р-ров (клеев). Блоки упаковываются в пластмассовые мешки, жидкие каучуки или клеи — в барабаны после фильтрования.

Ю. Дубинкер

**6П318. Борсилоксановые эластомеры.** Wick M. Bor-Siloxan-Elastomere. «Kunststoffe», 1960, 50, № 8, 433—436, 1, 2 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Органические полисилоксаны (I) совместной конденсации с гетероатомами приобретают все возрастающее значение в пром-сти. Содержащие > 0,5 мол.% B диметил-I, имеющие связи Si—O—B, гидролизуются и не вулканизуются. Гетероконденсаты органич. I с B или B-органич. к-тами мол. в. 10 000—60 000 вулканизуются, если содержат B < 0,5 мол.%. Они свариваются при ~20°, даже будучи полностью структурированными, не гидролизуются, имеют высокие диэлектрич. свойства, даже после хранения под водой; нашли применение в качестве изоляционных лент.

По резюме автора

**6П319. Химия вулканизации фторуглеродного эластомера Вайтона А. (Докл. на Вашингтонск. конференции, ноябрь 1959 г.).** Смит Дж. Ф. «Каучук и резина», 1960, № 6, 58—63; «Rubber World», 1960, 142, № 3, 102—107 (англ.).—Исследовали вулканизацию Вайтона А (В). Эластичность В, определенная по остаточному сжатию и модулям растяжения, с увеличением степени вулканизации диаминами при ~20° уменьшается, при 100° увеличивается. Такое поведение нетипично для эластомеров, образующих поперечные связи простой комбинацией бифункциональных сшивающих агентов с соседними цепями, поэтому предположение об образовании поперечных связей замещением аминогрупп на атомы F неверно. Для исследования механизма вулканизации изучали действие на р-ры В в тетрагидрофуране в течение нескольких недель при ~20° первичных, вторичных и третичных аминов и действие ионизирующего излучения на пленки В. Во всех случаях (в том числе в присутствии третичных аминов) обнаружено выделение HF и образование двойных связей (ИК-спектры, полосы 5,80, 5,95 μ). Обработка третичными аминами вызывает деструкцию, в остальных случаях преобладает структурирование. Прогрев облученных образцов 10—24 часа при 200° приводит к появлению термостабильных поперечных связей и одновременно в ИК-спектрах — полосы поглощения 6,10—6,20 μ, которую приписали ароматич. кольцу. В присутствии MgO или ZnO эти полосы по-

являются у облученных образцов без дополнительного нагревания при 200°. Существование ароматич. поперечных связей подтверждено методом ЭПР. По-видимому, под действием аминов и ионизирующего излучения в молекулах В образуются двойные связи, частично взаимодействующие друг с другом, при 200° вызывающие отщепление HF от соседнего мономерного звена и р-цию образовавшейся системы двойных связей с двойной связью другой молекулы по типу р-ции Дильса — Альдера. Связь приобретает ароматич. характер после отщепления HF из замещ. фторированного циклогексена. В системах, содержащих бифункциональные агенты (диамины, дитиолы), образуются дополнительные поперечные связи за счет р-ции функциональных групп вулканизующего агента с двойной связью, образованной действием оснований, а также за счет замещения атомов F (вулканизация в прессе при 150°). Дополнительное нагревание при 200° необходимо для превращения оставшихся после вулканизации в прессе активных центров в молекуле полимера в термостабильные ароматич. поперечные связи. Роль окислов металлов при вулканизации В неясна, но без них с любым вулканизующим агентом нельзя получить полноценных вулканизатов. Перекиси действуют подобно радиации, включая выделение HF и образование ненасыщ. связей, способных образовывать поперечные связи в дополнение к непосредственному сшиванию через свободные радикалы. А. Донцов

6П320. **Вайтон — фторсодержащий каучук.** Carlo F. S. «Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan», 1959, 32, № 7, 539—544 (японск.)

6П321. **Метод определения газопроницаемости каучуков.** Chiang Chia-Chi, Cheng Chung-Han, Teng Chi-Ching. «Чжунго кэсюэюань инюн хуасюэ яньцзюсо цзикань. Тр. Ин-та прикл. химии АН Китая, Collect. Papers Inst. Appl. Chem.», 1960, № 4, 150—153 (кит.).—Определяли газопроницаемость по $H_2$ вулканизатов НК и СК. С увеличением дозировки наполнителей уменьшается газопроницаемость резин из полихлоропренового каучука, особенно при применении слюды или графита. Пластификаторы (хлопковое масло, трикрезилфосфат и др.) увеличивают газопроницаемость этих резин. Приведена схема прибора. А. Зоннтаг

6П322. **Производство нового типа наполнителя для резины.** Simić Zvonimir. Proizvodnja novog tipa punila za kaučuke. «Nafta (Jugosl.)», 1960, 11, № 3, 84—86 (сербо-хорв.).—Обзор произ-ва и применения кремнеземных наполнителей. Объем их произ-ва на з-де «Метан» в г. Кутине (Югославия) достигнет 3000 *т/год*. Аморфная $SiO_2$ находит применение также в произ-ве пластмасс, косметич. средств, красок и лаков. З. Лебедева

6П323. **Процессы перетирания и их влияние на свойства сажи.** Gessler A. M. The attrition process and its effect on carbon blacks. «Rubber Age», 1960, 86, № 6, 1017—1024 (англ.).—Свойства сажи в значительной степени можно изменить путем перетирания ее в жестких условиях на шаровой мельнице или на вальцах при очень малом зазоре (~0,10—0,15 *мм*). Сажу обрабатывали 24 часа при ~20° в шаровой мельнице емк. 4,7 *л* (загрузка сажи 350 *г*, 16-*мм* стальных шаров — 10 *кг*). Изучали несколько различных типов саж: термич., ацетиленовую, печную и канальную газовые, сажи типа HAF, ISAF, SAF. Определяли уд. поверхность (УП), содержание О, pH, «масляное число» (так называемый «структурный индекс»). УП определяли по адсорбции $N_2$. Содержание О определяли прямым способом: пиролиз сажи при 650° в $N_2$ с последующим окислением С при 1120° до $CO_2$, конц-ию которого определяли волюмометрически. Перед определением содержания О сажи высушивали 2 часа при 135°. Сажи сушили также перед обработкой в мельнице (24 часа при 135°). Обработка саж в шаровой мельнице значительно увеличивает УП в тем большей степени, чем меньше исходная УП. Для полуусиливающей печной сажи УП растет с 26 до 104 *м²/г*, для сажи типа SAF со 142 до 179 *м²/г*. Содержание О увеличивается в 13—1,4 раза, pH уменьшается до 5,9—3,5. Структурный индекс при этом снижается, особенно резко для ацетиленовой сажи, обладающей высокой структурностью. Поглощение масла для исходной ацетиленовой сажи 2,9, для обработанной 0,7 *мл/г*. Увеличение УП сажи после обработки объясняется не только разрушением вторичных структур и в связи с этим образованием новой поверхности, но также за счет пористости. Изменение скорости вращения мельницы с 66 до 96 об/мин и т-ры до 170—200° не оказывает заметного влияния на эффективность процесса обработки. Увеличение диаметра шаров (при переходе к мельницам большего размера) приводит к сокращению времени обработки. Жесткое перетирание сажевых частиц может быть достигнуто и на обычных вальцах. Опыты проводили на вальцах размером 6 × 12 дюймов (152 × 305 *мм*), зазор 0,10—0,12 *мм*, т-ра валков 150°, загрузка 300 *г*. Испытывали термич. сажу FT и сажу типа HAF. Изменения свойств саж, обработанных 200 сек., эквивалентны обработке в 66-*л* шаровой мельнице в течение 6,75 часа или в 5-*л* в течение 46,5 часа. Г. Бродский

6П324. **Новая технология изготовления резиновых смесей.** Hale Andrew. New rubber processing techniques for the sixties. «Rubber World», 1960, 141, № 6, 815—819 (англ.).—В качестве смесительного оборудования в 60-х годах найдут широкое применение скоростные автоматич. вальцы и смесители непрерывного действия (типа Ротомилл). Описаны технологич. схемы периодич. и непрерывного процесса смешения. Г. Бродский

6П325. **Изучение вулканизации путем полярографического исследования резин, содержащих каптакс, и полученных из них регенератов.** Mocker Friedrich. Polarographische Untersuchungen an mit 2-Mercaptobenzothiazol beschleunigten Vulkanisaten und deren Regeneraten als analytischer Beitrag zur Klärung des Vulkanisations-Verlaufes. «Kautschuk und Gummi», 1960, 13, № 7, WT 187—194 (нем.; рез. англ., франц.).—Каптакс (I) определяли в экстракте $CH_3OH$ из сырых смесей, вулканизатов и регенераторов НК прямым полярографированием с фоновым р-ром (100 *мл* 2 н. NaOH, 500 *мл* 4 н. $NH_4OH$, 320 *мл* 0,63%-ного р-ра желатины, 888 *мл* $CH_3OH$). 20 *мл* экстракта смешивали с 50 *мл* фонового р-ра и полярографировали 10 *мл* смеси. В отсутствие ZnO в смесях и вулканизатах НК с S и I последний определялся полностью. В присутствии ZnO I определяется полностью после разложения Zn-соли I $CH_3COOH$. Результаты подтверждены балансом N. Наличие в смесях дифенилгуанидина, уротропина, $BaSO_4$, $TiO_2$, MgO, сажи, стеариновой к-ты и стеарата Zn не оказывает влияния на результаты. При наличии в смесях сульфенамида с альтаксом содержание I возрастает на кол-во, отщепляющееся от сульфенамида. При наличии стеариновой к-ты и ZnO Zn-соль I переходит в стеарат Zn в процессе вальцевания. В регенератах, полученных из исследованных резин нагреванием при 250°, I или его Zn-соль определяли полностью. Полученные результаты подтверждаются физ. свойствами, степенью набухания и содержанием свободной S. Г. Щербачев

6П326. **Некоторые особенности высокотемпературной вулканизации.** Bielstein G. Some aspects of high temperature vulcanisation. «Trans. and Proc. Instn Rubber Ind.», 1960, 36/7, № 2, Transactions, 29—44 (англ.).—Изучали высокотемпературную вулканизацию (В) ненаполненных резин из полихлоропренового и НК с различными вулканизующими системами. В осуществляли насыщ. паром. Степень В оценивали по модулю (100%) ($M_{100}$). При В смесей из полихлоропре-

(вулканизующие агенты: ZnO 5 вес. ч. и MgO 4 вес. ч., ускоритель вулканизации — продукт конденсации альдегида с амином 2 вес. ч.) при 200° реверсии В не наблюдалось. Степень В этих смесей не зависит от т-ры В (при 140—200°). С ростом т-ры В увеличивается константа скорости. Зависимость логарифма константы скорости от $1/T$ выражается двумя прямыми, пересекающимися $\sim 170°$. Энергия активации для т-р $< 170°$ 10 *ккал/моль*, $> 170°$ 30 *ккал/моль*. При В смесей из НК с S и без S с тетраэтилтиурамдисульфидом при 197,5° наблюдается реверсия В. В тиурамной смеси реверсия отсутствует при т-рах $< 150°$. Изучали кинетику процессов В и реверсии. Оба процесса подчиняются кинетич. ур-ниям р-ций первого порядка. Предложено две схемы р-ций образования и разрушения связей при В смесей из НК. Наличие реверсии В ненаполненных смесей из НК при 197,5° наблюдается и в случае В системами: дибензоил-*п*-хинондиоксим + + Pb-сурик и перекись дикумила + $Ca(OH)_2$. Уменьшение степени В в обоих этих случаях меньше, чем в серных и тиурамных вулканизатах. Г. Бродский

**6П327. Исследование ускорителей вулканизации. Сообщение 9. Исследование скорчинга посредством измерения количества сероводорода и сернистого цинка.** Shimozato J., Nokata S. «Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan», 1959, **32**, № 8, 587—594, 662 (японск.; рез. англ.).—Изучали влияние ускорителей и замедлителей вулканизации на скорчинг (Ск), измеряя кол-ва $H_2S$ и ZnS, образующихся при нагревании резиновой смеси. Ускорители располагаются в следующий ряд по уменьшению их влияния на Ск: тетраметилтиурамидисульфид (I) > комбинация дифенилгуанидина с дибензотиазилдисульфидом > меркаптобензотиазол (II) > Zn-соль меркаптобензотиазола (III) > дибензотиазилдисульфид (**IV**). Ск резиновой смеси с тетраметилтиураммоносульфидом (**V**) при 90° выражена значительно меньше, чем в присутствии **I**, тогда как при т-ре > 100° значительной разницы в поведении смесей с I и V не обнаружено. **V** так же, как и I, под действием ZnS или ZnO и S превращается в Zn-соль (VI), однако р-ция с V протекает труднее, чем с I, что и отражается на степени Ск смесей. **IV** замедляет Ск смесей с I, III и VI и образование $H_2S$. Основываясь на изменении цвета реакционного р-ра, авторы пришли к выводу, что замедляющее действие **IV** заключается в присоединении активной S с образованием полисульфида красного цвета. Другие испытанные дисульфиды (дибензилдисульфид, дибензоилдисульфид и *бис*-метилбензоилдисульфид) задерживающего действия на подвулканизацию не оказывают. Замедлители подвулканизации — N-нитрозодифениламин и N-хлорсукцинимид также замедляют образование $H_2S$. Сообщение 8 см. РЖХим, 1961, 1П287. О. Беляцкая

**6П328. О влиянии высокоактивной кремнекислоты на тепловое старение бессерных тиурамных латексных вулканизатов.** Andresen Andrasch. Über den Einfluß hochaktiver Kieselsäure auf die Wärme-Alterung von Schwefel-freien, durch Thiuram-Verbindungen vernetzten Latex-Vulkanisaten. «Kautschuk und Gummi», 1960, 13, № 1, WT 1—12 (нем.; рез. англ., франц.).—Серные и бессерные (тиурамные) латексные вулканизаты (ЛВ) характеризуются повышенным сопротивлением тепловому старению в присутствии высокоактивной $SiO_2$. Из антиоксидантов для бессерных ЛВ наиболее эффективен бензимидазолилмеркаптид Zn. Введение небольших кол-в $SiO_2$ еще увеличивает сопротивление старению. Приведены данные о влиянии добавок $SiO_2$ и других на изменение модулей и сопротивления разрыву в процессе старения.

По резюме автора

**6П329. Изготовление шин с высокой точностью.** Anderson M. G. Precision tire manufacturing through «nuclear eyes» and «electronic brains». «Rubber Age», 1960, 86, № 4, 656—658 (англ.).—Для создания плавной и бесшумной езды автомобиля при высоких скоростях необходимо изготавливать шины (Ш) с высокой точностью. При скорости движения автомобиля 96 *км/час* по гладкой дороге и нагрузке на Ш 400 *кГ* отклонение от радиуса Ш даже на 0,25 *мм* приведет к ударным нагрузкам в 4,5 *кГ* с частотой 120 пер./сек. Подобные биения с различной частотой и являются причиной характерного шума при движении автомобиля. Приведенные осциллограммы изменения сил (радиальных, боковых, тангенциальных) и толщины по окружности Ш показывают, что кривые для прецизионной Ш идут более плавно, чем для обычной Ш. Изготовление Ш с высокой точностью невозможно без строжайшего контроля сырья и полуфабрикатов и всего технологич. процесса с помощью современных электронных и радиометрич. приборов. Контроль качества корда (К) начинается на текстильной ф-ке, где в производственных помещениях поддерживается строго постоянная т-ра и влажность воздуха. При последующей обработке К (пропитка, тепловая обработка, вытяжка) для контроля и регулирования скорости, величины натяжения, влажности и т. д. применяют высокочувствительные приборы. Для непрерывного контроля и автоматич. регулирования толщины обрезиненного К применяют спец. радиометрич. приборы — β-лучевые калибромеры. В качестве β-источника используют $Sr^{90}$. Шприцевание протекторов ведут при малых скоростях для удобства контроля усадки. Скорость передвижения протектора в охладительной камере и на усадочных транспортерах регулируют при помощи электронных приборов. Спец. автоматич. ножи производят косой срез протектора по длине с точностью $\leqslant 0,1\%$. При сборке Ш применяют новые автоматич. сборочные станки. Нормы допусков при сборке сокращены вдвое. Формование и вулканизацию осуществляют на обычном оборудовании, но допуски на изготовление пресс-форм сведены к минимуму. При разбраковке Ш применяют также электронные приборы, определяющие радиальные и боковые вибрации, динамич. дисбалланс, изменения в толщине и т. д. Г. Бродский

**6П330. Современное состояние производства шин из бутилкаучука.** Mineo R. M., Wallace A. J., Zapp R. L. Butyl tyres to-day. «Rubber and Plast. Age», 1960, 41, № 8, 925, 927, 929—930, 861, 863, 864 (англ.; рез. франц., нем., русск.).—Приведены данные, дополняющие работу Бакли (см. РЖХим, 1959, № 8, 29717), по изучению технологии произ-ва шин целиком из бутилкаучука (БК) и их свойств при эксплуатационных испытаниях: поведение при низких т-рах, сопротивление износу летом и зимой, вид рисунка беговой дорожки с повышенной эластичностью, эксплуатационные характеристики на больших и малых скоростях, комфортабельность, путь торможения и расход топлива. Шины из БК превосходят шины из GR-S по комфортабельности и скорости торможения на сухих и влажных дорогах и не уступают по другим показателям. Приведены рецепты каркасной и протекторной смесей из БК и состав нового клея, дающего возможность время сборки шин из БК сократить до времени сборки шин из GR-S или НК. А. Донцов

**6П331. Влияние тепла на шинный корд.** Wood J. O., Goy R. S., Daruwalla F. S. Thermal effects in tire cord materials. «Text. Res. J.», 1959, 29, № 9, 669—678 (англ.).—Исследовали влияние тепла на прочность и на стабильность размеров типовых текстильных материалов, применяемых в произ-ве шин. Изменение размеров вытянутого в нагретом состоянии найлонового корда складывается из двух компонентов: изменения длины волокон и упаковки волокон в поперечном сечении. Изменения размера связаны также с упругими свойствами, напряжением при усадке и ползучестью корда. Обнаруженные закономерности носят общий характер. Э. Т.

**6П332. Новые армирующие материалы для шин.** Litzler C. A. New tire-reinforcing materials. «Mech. Engng», 1960, 82, № 2, 76—81 (англ.).—Обзорная статья. Новые материалы для изготовления корда для шин: группа перлона (найлон 6), амиды капроланов (ε-поликапроамид), группа полиэфиров (дакрон, терилен, диолен, теторон), стекловолокно, группа полиуретанов, металлокорд. В качестве волокон будущего рассмотрены полипропиленовое, из винилиденхлорида, из продукта взаимодействия мочевины и амидных полимеров [урилон (Япония)]. Рассмотрена бескордная шина, каркас которой отлит из полиуретанового каучука, а полость шины заполнена полиуретановой пеной. Г. Бродский

**6П333. Конструкция и материал уплотнений.** Nebesky W. Dichtungen nach Bauart und Stoff. II. Fortsetz. «Gummi und Asbest», 1960, 13, № 10, 824, 826, 828 (нем.).—Обзор. Библ. 47 назв. Предыдущее сообщение РЖХим, 1960, № 18, 75658.

**6П334. О специальных клиновидных ремнях для ременной бесступенчатой коробки передач. 1, 2. Способ сохранения на постоянном уровне натяжения ремня и его контакта с конусами, независимо от изменения отношения передачи. 3. Динамика ремня.** Амидзима Садао. «Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan», 1959, 32, № 4, 277—291; № 6, 467—476; № 7, 545—558 (японск.).—В вводной части кратко описаны коробки передач с обычными, спец. клиновидными ремнями (КР), с цепными ремнями и сами ремни; приведен расчет натяжения КР, максим. усилия на поперечном сечении ремня, боковое давление конусов на широкий КР; результаты опытов на выносливость ряда широких японских КР (аппаратура для опытов, результаты опытов и выводы из них), испытания КР, разработанных на основании результатов предыдущих опытов на выносливость, измерение коэф. трения, опыты по истиранию КР. Рассмотрены способы сохранения натяжения КР на постоянном уровне с использованием и без использования конусов с кривой поверхностью, недостатки конусов с кривой поверхностью, форма поверхности конусов, рассчитанная с учетом контакта КР с конусами и постоянства натяжения КР, расчет КР, вибрация движущегося КР, ударные натяжения, изгиб по ширине движущегося КР, напряжение на изгиб у КР, изготовленного из $\geqslant$ 2 видов материалов, распределение усилий в поперечном направлении при изгибе или натяжении. Г. Мельников

**6П335. Пористые резиновые материалы как наилучший заменитель для низа обуви.** Radwański Roman. Materiały gumowe porowate jako najlepsze materiały zastępcze na spody obuwia. «Przegl. skórzany», 1960, 15, № 5, 126—129 (польск.).—Обзор. свойств и способов изготовления. В. Лепетов

**6П336. Качественные реакции на определение ускорителей в сырых резиновых смесях и вулканизатах для изделий санитарии и гигиены.** Черноморская Ф. Я. В сб. «Методы анализа сырья и материалов, применяемых в резин. пром-сти.» М., 1959, 80—92.—Описаны качеств. р-ции для определения тиурама (I), каптакса (II), дифенилгуанидина (III), и их смесей: I + II; II + III; I + III. Из сырых резиновых смесей и вулканизатов ускорители экстрагировали кипящим этиловым спиртом 1 час, а из резин, содержащих пигмент оранжевый, II и III экстрагировали водой. Указаны минимальные определяемые кол-ва ускорителей. В. Шершнев

**6П337. Полярографический метод анализа в контроле шинного производства.** Калачева А. В. В сб. «Методы анализа сырья и материалов, применяемых в резин. пром-сти». М., 1959, 123—143.—Описано полярографич. определение ускорителей (альтакс, тиурам, сульфенамид БТ) и S в пастах и резинах. Анализируемые навески растворяют кипячением в дихлорэтане и полярографируют на визуальном полярографе, применяя ацетатный или метанольный фон. Приведены результаты анализов и показано преимущество метода по сравнению с существующими. В. Шершнев

**6П338. Флуоресцентный метод анализа в резиновой промышленности.** Проворов В. Н., Зайцева В. Д. В сб. «Методы анализа сырья и материалов, применяемых в резин. пром-сти». М., 1959, 149—153.—Опробовано применение флуоресцентного метода для качеств. анализа ускорителей, противостарителей, мягчителей, наполнителей и других ингредиентов резиновых смесей. Метод может заменить хим. методы. В. Шершнев

**6П339. Определение содержания сажи в вулканизатах на основе бутилкаучука.** Богина Л. Л., Ерошкина Л. П., Мартюхина И. П., «Каучук и резина», 1960, № 5, 54—55.—Резину разлагают кипячением в керосине (3—4 часа) и обрабатывают полученный продукт $HNO_3$. Приведена подробная методика работы. А. Донцов

**6П340. Колориметрическое определение суммы окисного и закисного железа в каучуках и вулканизатах при помощи сульфосалициловой кислоты на фотоэлектроколориметре ФЭК-М.** Богина Л. Л., Мартюхина И. П., В сб. «Методы анализа сырья и материалов, применяемых в резин. пром-сти». М., 1959, 76—79.—Описано фотоколориметрич. определение Fe, образующего желтоокрашенную соль сульфосалициловой к-ты ($Fe^{3+}$). $Fe^{2+}$ в щел. среде легко переходит в $Fe^{3+}$ и определяется сумма $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$. Определению мешают ионы Cu. Приведены результаты анализа Fe в бутадиенстирольных каучуках и вулканизатах. Метод дает результаты, совпадающие с полученными объемным методом Циммермана-Рейнгардта. В. Шершнев

**6П341. Фотоколориметрическое определение кобальта с нитрозо-Р-солью в резинах.** Богина Л. Л., Мартюхина И. П. «Каучук и резина», 1959, № 11, 58—59.—Содержание Co в резинах определяют фотоколориметрированием водорастворимого красного комплексного соединения, образующегося с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонатом Na при pH 7—8. Другие металлы не мешают определению. Описана методика анализа расчета и приведены результаты определения Co в солях и сажевой резине из НК. Ошибка $\leqslant$ 0,008 абс.%. В. Шершнев

**6П342. Полярографическое определение меди в индийских сортах каолина.** Ghag A. S., Desai A. G., Modak K. V., Kabadi M. B. Polarographic determination of copper in Indian rubber-grade China-clays. «Sci. and Cult.», 1960, 25, № 12, 686—687 (англ.).—Навеску каолина (1 *г*) экстрагировали 14 *г* $NH_4OH$ (уд. в. 0,88), объединяли фильтрат и промывные воды, добавляли 15 *г* $NH_4Cl$, затем 10 *мл* 0,125%-ного р-ра желатины, разбавляли водой до 250 *мл* и вносили аликвотную часть в полярограф. Стандартный р-р готовили растворением 0,25 *г* электролитич. Cu в смеси $HNO_3$ и $H_2SO_4$, добавляли щепотку мочевины и упаривали досуха с удалением избытка $H_2SO_4$, экстрагировали дистил. водой и разбавляли до 250 *мл*. Для сравнения брали 1 *мл* этого р-ра. Исследованные образцы каолина содержали следы Cu (0,033—0,167 *г*/100 *г* каолина). Г. Щербачев

---

**6П343. Основы современной технологии автомобильных шин. Изд. 2-е, переработ. и доп.** Салтыков А. В. М., Госхимиздат, 1960, 484 стр., илл., 17 р. 50 к.

---

**6П344. Улучшенный латекс.** Pinner Solomon Harris. Improvements relating to latex. [T. I. (Group Services) Ltd]. Англ. пат. 831197, 23.03.60.—Способ приготовления самовулканизующегося натурального или синтетич. латекса (Л). В Л вводят полифункциональ-

ный олефиновый мономер, способный к полимеризации (дивинил, тривинилбензол, полиаллильный эфир органич. к-ты и др.) в кол-ве не больше веса каучука в латексе, затем смесь подвергают действию ионизирующей радиации высокой энергии (0,5—20 Мрад).
И. Пильменштейн

6П345. **Применение пенопластов для упругих опор.** Nickel Heinrich. Cushion support of foam material. [Dunlop Rubber Australia Ltd]. Австрал. пат. 211798, 21.06.56.—Упругая опора из синтетич. губчатого материала характеризуется тем, что все кромки или часть их укреплены при помощи профилированного борта из твердой латексной пены.
Ф. Абель

6П346. **Способ вулканизации латексных смесей.** Бабицкий Б. Л. Авт. св. СССР 128603; 15.05.60.—В качестве активатора ускорителей вулканизации в латексных смесях вместо ZnO применяют р-ры сульфата Zn в водн. аммиаке.
О. Беляцкая

6П347. **Усовершенствование способа наложения эластичных резиновых покрытий.** Cant Sydney Bertram. Improvements in or relating to methods of applying resilient rubbery backings. [Lintafoam Ltd.]. Англ. пат. 833476, 27.04.60.—2—4 вес. ч. резиновой крошки, непрерывно подаваемой из контейнера, смешивают с 1 вес. ч. неустойчивой вспененной латексной смеси, также непрерывно подаваемой из аппарата для вспенивания. Смеситель — перевернутый конус с лопастной мешалкой с регулируемым числом оборотов. Смесь из отверстия, находящегося в вершине конуса, непрерывно подают на транспортер в виде тонкого слоя. Обкладываемая ткань либо находится на транспортере или ее накладывают на слой смеси. Пену гасят при не очень высокой т-ре, латекс желатинируют и вулканизуют. Рецепт латексной смеси подбирают так, чтобы гашение пены происходило через ~2 мин. после ее подачи на транспортер. Пример. Латексная смесь имеет состав (в вес. ч.): латекс 70, дисперсия регенерата 30, S 3, диметилдитиокарбамат Zn 1, каптакс 0,2, олеат K 1,5, антиоксидант 1, ZnO 6, $Na_2SiF_6$ 1.
И. Шмурак

6П348. **Способ полимеризации синтетических каучуков в эмульсиях, стабилизованных канифольными мылами.** Лазарянц Э. Г., Громова В. А., Емельянов Д. П., Космодемьянский Л. В., Радоман О. П., Преображенская Н. М., Романова Р. Г., Румянцева З. М., Смирнов Ю. В., Соболев В. М., Цайлингольд В. Л., Черняковская К. А., Шадричева В. А., Шихалова К. П., Шушкина Е. Н., Щербакова Н. В., Костин Д. Л., Авт. св. СССР 125679, 15.01.60.—Для ускорения и повышения воспроизводимости процесса эмульсионной полимеризации в качестве эмульгатора взамен некаля применяют товарную живичную канифоль, предварительно нагретую до 200—250° и выдержанную при этой т-ре ⩾ 10 мин.
В. Шершнев

6П349. **Способ введения масла в эмульсионные каучуки, изготовленные с применением канифольных или жирнокислотных мыл или их смесей.** Громова В. А., Емельянов Д. П., Костин Д. Л., Лазарянц Э. Г., Смирнов Ю. В., Соболев В. М., Цайлингольд В. Л., Щербакова Н. В., Шихалова К. П. Авт. св. СССР 125672, 15.01.60.—Масляные бутадиенстирольные каучуки получают введением масла в латекс без предварительного эмульгирования. Латекс непрерывно смешивается с р-ром NaCl и маслом, причем образуется однородная смесь масла с флокулированным латексом.
В. Шершнев

6П350. **Получение синтетического каучука на основе сополимера изобутилена с изопреном.** Morisson Bertrand, Wattelez Paul. Produit de caoutchouc synthétique à base de copolymère isobutylène-isoprène. [Jean Wattelez, Paul Wattelez faisant commerce sous la dénomination: Anciens Ets Gabriel Wattelez]. Франц. пат. 1219602, 18.05.60.—В сополимер изобутилена с изопреном вводят значительное кол-во высокодисперсной кремнекислоты, небольшое кол-во пластификатора (триэтаноламин или диэтиленгликоль), S и ускорителей (тиурам, диэтилдитиокарбамат Zn), определенное кол-во ZnO и красители (каолин, $TiO_2$, ультрамарин), а также другие ингредиенты (хлорсульфированный полиэтилен, полиэтилен, лауриновая к-та, парафин, минер. масла). Изделия имеют белый цвет, непроницаемы для жидкостей и газов, стойки к действию атмосферных агентов, растительных масел и животных жиров. Пример. Трубка из смеси состава (вес. ч.): бутилкаучук 100, высокодисперсная $SiO_2$ 50, ZnO 5, парафин 3, минер. масло 5, тиурам 1, диэтилдитиокарбамат Zn 0,5, S 2 за 8 час. пропускает 34,1 *мл* газообразного бутана, обычная трубка 90 *мл*.
Г. Щербачев

6П351. **Стабилизация бутилкаучука фосфортиоатами.** Hill Rutherford B., Merrifield Dudley B. Butyl rubber and phosphorothioates. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2906731, 29.09.59.—Для увеличения срока хранения бутилкаучука без изменения цвета и свойств и повышения сопротивления вулканизатов старению в него вводят 0,01—5% фосфортиоатов общей ф-лы: $(RO, R'O)P(=X)XM$, где R и R′ — алкил, аралкил, алкенил или алициклич. радикал с < 19 атомов C; X — O или S, причем ⩾ 1 X — S; M — H, $NH_4$ или металл. Наиболее эффективны соли O,O-диалкилфосфордитиоатов, содержащие 2—6 атомов C в алкиле, с $NH_4$ и металлами, главным образом, тяжелыми, напр. $NH_4$-O,O-дициклогексил-, Cd-O,O-диизопропил (I)-, $NH_4$-O,O-диизопропил (II)-, Zn-O,O-*бис*-(1,3-диметилбутил) фосфордитиоат. Пример. После обработки 1 час на вальцах при 150° пластичность по Муни нестабилизованного бутилкаучука составляет 15 ед., защищенного 0,1% фенил-β-нафтиламина 55 ед. и 0,1% I или II 65 ед.
А. Донцов

6П352. **Новый ускоритель вулканизации бутилкаучука.** Roberts Kenneth Charles, Oakes Vincent. Improvements relating to the vulcanisation of butyl rubber. [The Anchor Chemical Co. Ltd]. Англ. пат. 835469, 18.05.60.—В качестве ускорителя вулканизации бутилкаучука применяют тиурамтрисульфиды, предпочтительно тетраэтил-(I) или тетраметилтиурамтрисульфиды, а также тетраизопропил- и тетрабутилтиурамтрисульфиды. Они дешевле соединений Te и Se, обычно применяемых в качестве ускорителей, дают смеси с примерно одинаковыми физ.-мех. свойствами и сопротивлением старению, но с меньшими скорчингом и остаточным сжатием. Пример. Для получения I суспензию 52 *г* диэтилдитиокарбамата Na в 100 *мл* петр. эфира обрабатывают при 15° р-ром 13 *г* $SCl_2$ в 10 *мл* петр. эфира. Смесь перемешивают 1 час, отфильтровывают осадок и промывают водой до полного отсутствия хлорида. Продукт — кремовый порошок с т. пл. 49—50°.
А. Донцов

6П353. **Вулканизация бутилкаучука 2,2′-метилен-*бис*-(4-хлор-6-метилолфенолом).** Viohl Paul. Vulcanization of butyl rubber with 2,2′-methylene-*bis*-(4-chloro-6-methylolphenol). [United States Rubber Co.]. Пат. США 2918448, 22.12.59.—Бутилкаучук (БК) быстро и без спец. ускорителей вулканизуют с помощью 0,25—15, предпочтительно 4—12 вес. ч., 2,2′-метилен-*бис*-(4-хлор-6-метилолфенола) (I) при 125—200° за 480—2 мин. Для получения «подвулканизованных» смесей, применяемых для облегчения совмещения БК с $SiO_2$, сажей и другими каучуками и получения пластичного материала, заполняющего прокол в бескамерных шинах, вводят на 100 вес. ч. БК 0,25—1,9 вес. ч. I. Смеси применяют для обкладки корда. Последний в этом случае после вулканизации обладает повышенным сопротивлением тепловому старению. Пример. В саженаполненную смесь БК (150 вес. ч.) вводят 12 вес. ч. I или 6 вес. ч. Super Beckacite 1001 (продукт частичной конденсации 2,6-диметилол-4-*трет*-бутилфенола) и 2 вес. ч.

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$. После оптимальной вулканизации при 153° смеси имеют, соответственно, сопротивление разрыву 116 и 113 *кГ/см²*, относительное удлинение 350 и 430%, модуль (300%) 88 и 67 *кГ/см²*. Для получения I проводят р-цию 2,2'-метилен-*бис*-(4-хлорфенола), известного как «дихлорофен», с НСОН в присутствии NaOH, осаждают продукт NaCl, промывают водой и выделяют I при подкислении. А. Донцов

**6П354. Вулканизация модифицированного ароматическими нитрозосоединениями бутилкаучука диизоцианатами.** Serniuk George E., Baldwin Francis P. Rubber composition containing aromatic nitroso compound and diisocyanates and process of vulcanizing same. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2918446, 22.12.59.—Раствор бутилкаучука (БК) в инертном р-рителе обрабатывают при 0—200° 0,1—10 вес.% (от БК) ароматич. нитрозосоединения, содержащего ⩽ 1 нитрозогруппы, присоединенной непосредственно к С ароматич. кольца, напр. нитрозобензола (I), и вулканизуют модифицированный БК (МБК) непосредственно в р-ре или в твердом состоянии с помощью 0,1—20 вес.% алифатич. или ароматич. диизо- или диизотиоцианата, напр., гексаметилендиизоцианата (II), *п*-фенилендиизотиоцианата, продукта р-ции фенола и дифенилметандиизотиоцианата, при 20—200°, предпочтительно 50—150°. При вулканизации МБК в отсутствие р-рителя добавляют 20—150 вес. ч. сажи (на 100 вес. ч. МБК). Композиции, содержащие 1—10 вес. ч. МБК на 5—50 вес. ч. р-рителя, напр. бензола, применяют в качестве клея. Пример. В р-р 150 *г* GR-I-25 в 1500 *мл* бензола при ~25° и перемешивании по каплям вводят за 1,75—3,5 часа 2,8; 5,6; 11,2; 16,8 *г* I в виде 10%-ного бензольного р-ра. После переосаждения и высушивания образцы растворяют в бензоле (2 *г* МБК в 25 *мл* бензола) и добавляют 5 капель II. Вулканизация при ~25 наступает, соответственно, через 5, 6, 14 дней. А. Донцов

**6П355. Структурирование жидких, карбоксилсодержащих сополимеров диолефинов.** Cooper Wilfrid. Improvements in cross-linking liquid copolymers of diolefines. [Dunlop Rubber Co. Ltd]. Англ. пат. 831061, 23.03.60.—Жидкие сополимеры сопряженных диолефинов, напр. бутадиена, и ненасыщ. карбоксильных к-т, содержащих 1 двойную связь и 1 группу СООН в α,β-положении к двойной связи, структурируют при нагревании с окислами поливалентных, главным образом двухвалентных металлов, напр. 10—100 вес.% (от сополимера) ZnO. Сополимер содержит 4—20, предпочтительно 4—13%, карбоксилсодержащего мономера и имеет в бензоле при 32° [η] 0,05—0,25. Вулканизаты обнаруживают вязкое течение при медленном нагружении и эластичность при резком ударе, превосходящую в одинаковых условиях испытания эластичность сополимеров, вулканизованных S и ускорителем и даже вулканизованного НК. А. Донцов

**6П356. Улучшение свойств резиновых смесей.** Hickson Roy. Improvements in and relating to rubber compositions. [Dunlop Rubber Australia Ltd]. Австрал. пат. 218695, 23.01.58.—Смеси из НК или СК, содержащие (считая на каучук) 5—75 вес.% сажи, 0,1—10 (предпочтительно 1—2) вес.% НСОН и 0,1—0,5 вес.% катализатора конденсации, подвергают тепловой обработке в течение 2,5—40 мин. при 100—200°, после чего в них вводят остальные ингредиенты, в том числе и ускорители. Тепловую обработку можно производить на смесительном оборудовании 10—25 мин. при 140—160°. Вместо НСОН можно применять в-ва, выделяющие его при нагревании, напр. паральдегид, метальдегид или гексаметилентетрамин. В качестве катализатора применяют $AlCl_3$. При применении гексаметилентетрамина дополнительное введение катализатора не требуется. Получаемые вулканизаты обладают повышенными физико-механическими свойствами. Б. Каменский

**6П357. Способ усиления неполярных каучуков.** Динзбург Б. Н., Сафрай Б. А., Ланда И. М., Журко В. А. Авт. св. СССР 125673, 15.01.60.—В дополнение к авт. св. СССР 116654 (см. РЖХим, 1959, № 23, 84248) для интенсификации усиления неполярных каучуков путем введения в резиновую смесь фенолформальдегидных смол вводят гексаметилентетраамин (I) или MgO. Пример. Оптимальное время изготовления смеси при введении I сокращается с 25 до 10 мин. Сопротивление разрыву увеличивается с 112,3 до 135,6 *кГ/см²*, относительное удлинение — с 695 до 560%, остаточное удлинение уменьшается с 14 до 6%. Г. Бродский

**6П358. Порообразователь для производства пористых изделий и пенопластов.** Пыхов В. Т. Авт. св. СССР 125369, 8.01.60.—В качестве порообразователя применяют динитрат уротропина. Ю. Дубинкер

**6П359. Способ бессерной вулканизации резиновых смесей на основе непредельных синтетических каучуков с применением солей аммония.** Кузьминский А. С., Фельдштейн Л. С., Ханин С. Е., Френкель Р. Ш. Авт. св. СССР 126611, 1.03.60.—Для получения теплостойких резин смеси из непредельных СК (бутадиенстирольные, бутадиеннитрильные или Na-бутадиеновый) вулканизуют без S каптаксом в присутствии аммонийных солей жирных кислот. В. Шершнев

**6П360. Стабилизация растворов дитиокарбамата.** Brooks Lester A., Gibbs Irving. Stabilized solutions of a dithiocarbamate. [R. T. Vanderbilt Co., Inc.]. Пат. США 2920104, 5.01.60.—Водный 25—50%-ный р-р дибутилдитиокарбамата Na стабилизируют гидразином (0,25—0,5 вес.% на дитиокарбамат). В. Быстров

**6П361. 5-карбалкокси-4-алкил-2-тиазолсульфенамиды.** D'Amico John J. 5-carbalkoxy-4-alkyl-2-thiazolesulfenamides. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2914535, 24.11.59.—В качестве эффективного ускорителя вулканизации со значительным индукционным периодом применяют 5-карбалкокси-4-алкил-2-тиазолсульфенамиды, где алкил и алкоксигруппы — низшие углеводородные остатки, напр. 5-карбэтокси-4-метил-2-тиазолсульфенамиды. Ускорители отличаются высокой стабильностью. О. Беляцкая

**6П362. Новый сульфенамидный ускоритель.** Franke Walter, Ziegenbein Willi. Verfahren zur Herstellung von Pyrimidyl-2-sulfenmorpholiden. [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 1051859, 3.09.59.—Для получения пиримидил-2-сульфенморфолидов (I) щел. р-р 2-меркаптопиримидина постепенно вносят в N-галогенморфолин. Применение I вместо бензотиазолил-2-сульфенморфолидов в качестве ускорителей вулканизации удлиняет индукционный период, не ухудшая свойств вулканизатов и несколько увеличивая сопротивление истиранию. А. Донцов

**6П363. Способ быстрого нагрева до высоких температур длинномерных изделий или образцов при движении или в покое.** Дубинкер Ю. Б. Авт. св. СССР 125669, 15.01.60.—ИК-лучи концентрируют на нагреваемом теле обращенными друг к другу вогнутыми зеркалами. Расположение зеркал таково, что они имеют общие сопряженные точки или, если зеркала цилиндрич., сопряженные оси; на одной из осей находится излучатель — раскаленная спираль, стержень или спец. трубчатая лампа, а на другой — обогреваемое тело, которое может быть неподвижным или двигаться вдоль оси. При таком расположении зеркал лучи от светящегося источника отражаются от зеркал так, что падают на обогреваемое тело со всех сторон. Ю. Дубинкер

**6П364. Способ получения изделий с ориентированным расположением молекул.** Dufour Pierre Francois Joseph. Process and apparatus for the production of molecularly oriented natural or synthetic resins or compositions comprising same and articles produced by such process. Австрал. пат. 217501, 21.02.57.—При изготовлении изделий из натуральных и синтетич.

смол и композиций, в состав которых входят высокомолекулярные соединения (в частности, каучук), пластикацию сырья осуществляют не энергоемким процессом дробления молекул вальцеванием, а путем упорядочения их расположения. Ориентацию молекул полимера осуществляют многократной прокаткой сырья с одновременным сжатием и изгибом, при этом деформаций сдвига, приводящих к дроблению молекул, не происходит. В частности, при изготовлении резиновых колец в форме тора пластикацию материала с одновременным формованием его в кольцо ведут в кольцевой полости, образованной двумя фасонными гильзами, вращающимися вокруг общей оси и совершающих вдоль нее относительно друг друга возвратно-поступательное движение. Материал нагревают в течение всего процесса, что улучшает пластикацию и обеспечивает отверждение изделия (если композиция термореактивная). Дана схема приспособления для проведения процесса. С. Вуколов

**6П365. Герметизирующая композиция из бромбутилкаучука, полиизобутилена и сажи.** Van Epp James E. Sealing composition comprising a mixture of brominated butyl rubber, polyisobutylene and carbon black, and method of making same. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2903437, 8.09.59.—Герметизирующая самовулканизующаяся при $\sim 20°$ композиция (К) состоит (на 100 вес. ч. полимера) из 10—90, лучше 50—75 вес. ч. бромбутилкаучука (ББК), представляющего собой сополимер 70—99 (предпочтительно 95—98) вес. ч. изобутилена и 30—1 (предпочтительно 5—2) вес. ч. изопрена, содержащего 0,5—50 (предпочтительно 1—8%) связанного Br, 90—10, лучше 50—25 вес. ч. полиизобутилена (ПИБ), 50—100 вес. ч. активной или аморфной сажи и вулканизующей группы, достаточной для вулканизации ББК. Добавляя $\leqslant 150$, лучше 10—25 вес. ч. эпоксидной смолы и небходимое кол-во структурирующих агентов, увеличивают жесткость К и получают ее в виде пасты. Для получения К в 50—75 вес. ч. обработанного на горячих вальцах ББК вводят при повышенной т-ре 49—5 вес. ч. ПИБ и сажу. Эпоксидную смолу вводят после охлаждения смеси в клеемешалке. Отдельно готовят смесь из 1—20 вес. ч. ПИБ и вулканизующей группы. Обе смеси соединяют непосредственно перед применением. Пример. При 150° вальцуют 75 вес. ч. ББК до полного удаления пузырьков воздуха и вводят на горячих вальцах 15 вес. ч. ПИБ и 75 вес. ч. сажи фильблэк А. Смесь охлаждают, измельчают и в клеемешалке добавляют толуол и дитиокарбаматный ускоритель. Готовый продукт имеет консистенцию хлебного теста. Вулканизующую смесь состава (вес. ч.): ПИБ 10, $Pb_3O_4$ 4, *n*-хинондиоксим 2, 1,3-дихлор-5,5-диметилгидантоин 0.25 готовят на холодных вальцах. Обе смеси соединяют вручную перед использованием и применяют для крепления обкладки из бутилкаучука в резервуарах. Через 5 дней при $\sim 20°$ герметик представлял собой плотную, хим. стойкую пленку, прочно прилипшую к бутилкаучуку. А. Донцов

**6П366. Способ получения регенерата.** Moravec Jan. Způsob výroby regenerátu. Чехосл. пат. 92046, 15.10.59.—Термически обработанную по известным способам старую резину пропускают через вальцы с зазором > 1 *мм*, но меньше размера исходных кусков вулканизата. Крошку смешивают с твердым (при $\sim 20°$) мягчителем и пластицируют при зазоре 1—5 *мм*, до получения сплошной ленты. После нескольких пропусков и охлаждения получают однородный регенерат, обладающий хорошими механич. свойствами. Пример. 1000 *кг* старой протекторной резины нагревали 4 часа острым паром 16 *ата*, затем раскрошили на вальцах, и на каждые 5 *кг* крошки добавили 3 *кг* канифоли. Затем охлажденную смесь 2—3 раза пропускали через вальцы с зазором 3—5 *мм*. Полученную более однородную ленту регенерата снова охлаждали. Процесс повторяли 5 раз. Вулканизат ренерата имел сопротивление разрыву 120 *кГ/см*², относительное удлинение 420%, истирание —130% от истирания исходной резины. З. Смелый

---

**См. также:** Синтетич. латексы 6П122, 6П152, 6П247, в произ-ве ковров 6П637, нетканых материалов 6П642, обработка фетра 6П668. Хлоркаучук 6П82. Циклокаучук 6П227, 6П272. Полибутадиен 6Н527. Полихлоропрен, фракционирование 6Р24. Удаление летучих примесей из бутадиенстирольного каучука 6П105. Силиконовый каучук 6Л185. Эластомерный полиалкадиеновый эфир 6Л52. Полиуретаны 6Р26, 6Р27, 6Р56, 6Р122. Сополимер этилена и пропилена 6Р41. Фторкаучуки 6П20. Теплостойкие каучуки 6П78. Полиизобутилен 6Р11. Состав каучуков, хроматографич. исследование 6П5. НК, р-р 6Р14. Клеи 6П89, 6П92. Крепление к смолам 6П208. Неорганич. наполнители 6П54. Сажа 6М326, 6М327, 6М328. Очистка каучука 6Л92. Антиоксиданты 6Л147, 6Л186, 6Л188. Липкие ленты 6П204. Техника безопасности 6Н348

## ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *А. А. Конкин*

**6П367. Химические волокна сегодня и завтра.** Hanlon Edward J. Manmade fibersbig today, bigger tomorrow. «Mod. Text. Mag.», 1960, 41, № 9, 63—66 (англ.).—Технико-экономический обзор произ-ва химич., преимущественно синтетич. волокон в США. А. К.

**6П368. Производство химических волокон.** Hayes S. L., Jr. Production of man-made fibers. «Amer. Dyestuff Reporter», 1960, 49, № 10, 77—82 (англ.).—Схемы произ-ва вискозного, полиамидного, полиакрилонитрильного и полиэфирного волокна. Х. Виллемсон

**6П369. Полиамиды и полиэфиры.** Hearle J. W. S. Polyamides and polyesters. «Text. Manufacturer», 1960, 86, № 1026, 217—222 (англ.).—Кратко описаны методы получения полиамидных (найлон) и полиэфирных (терилен, дакрон) волокон, их свойства, выпуск в различных странах, области применения. Приведены также методы получения модифицированных филаментных нитей и объемной пряжи. К. Перепелкин

**6П370. Прогресс современных способов отделки синтетических волокон.** Schmidlin H. U. Ontwikkelingen en moderne werkmethoden bij de veredeling van synthetische vezelstoffen. «Tex», 1960, 19, № 5, 261—270 (гол.).—Обзор. К. Герцфельд

**6П371. Переработка жгута из химических волокон.** Jehle Kurt. Verabeitung von Chemiefaserkabeln. «Chemiefasern», 1960, 10, № 4, 226—227 (нем.).—Популярная статья о современных методах текстильной переработки волокон, в особенности синтетич. волокон. В. Дюрнбаум

**6П372. Рентгенографическое изучение процесса вытяжки поливинилспиртовых волокон. II, III.** Mochizuki Takani. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 1, 39—49, A3 (японск.; рез. англ.).—*II.* Изучена дифракция рентгеновских лучей в плоскости (020) на образцах поливинилспиртовых волокон (ПВС), вытянутых в различной степени и при разных т-рах. Максимум наблюдается при отражении 74°59′ и не зависит от степени и т-ры вытяжки. Период идентичности вдоль оси ПВС волокна равен 2,533 Å. С повышением степени вытяжки ПВС волокна интенсивность рефлекса (020) увеличивается, а ширина уменьшается. Ширина рефлекса также уменьшается с повышением т-ры вытяжки. Произведено сравнение с волокнами из полиэтилена низкого давления. Предложен метод определения ориентации кристаллитов.

*III.* Изучена дифракция рентгеновских лучей при малых углах рассеивания на образцах ПВС волокна с разными величинами вытяжек, проведенных при разных т-рах. Интенсивность рассеивания повышается до вытяжки 100%, а затем с повышением вытяжки уменьшается. Влияние т-ры не было выявлено. Вычисленный большой период идентичности изменился от 145 до 226 А в зависимости от степени и т-ры вытяжки. Сопоставление этих данных с шириной меридиональных (020) рефлексов показывает, что структура аморфной и кристаллич. областей ПВС волокна зависит от условий вытяжки. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 12, 50243.

К. Перепелкин

**6П373. Рентгенографические исследования волокна из поливинилового спирта, подвергнутого термообработке. I—III.** Mochizuki Takani. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 1, 6—19, A1—A2 (японск.; рез. англ.).—*I.* Предпочтительная ориентация кристаллов волокна из поливинилового спирта (ПВС). Найдено, что соотношение интенсивностей (И) (101) и ($10\bar{1}$), измеренных на экваторе, изменяется от 1 : 1 до 1 : 0,6. Если т-ра термообработки <240°, то кажущаяся И ($10\bar{1}$) уменьшается с увеличением отношения вытяжки. Если волокно обрабатывается при т-ре >240°, то для слабовытянутых волокон наблюдается заметное уменьшение И ($10\bar{1}$), в то время как для волокон с вытяжкой >400% никакого уменьшения не происходит. Найдены 2 максимума И ($10\bar{1}$), (200) и (100) — на экваторе и под углом 30° к направлению меридиана, но для (101) имеется только один максимум на экваторе. Из этих результатов следует, что имеется новая предпочтительная ориентация, благодаря которой ось кристаллитов волокна отклоняется к направлению вытяжки.

*II.* Влияние воды на эффект термообработки. Сухие и влажные волокна из ПВС нагревались в жидком парафине при различных т-рах. В результате рентгенографич. исследований этих волокон найдено, что 1/2 ширины рефлекса (100) уменьшается с повышением т-ры термообработки. В случае термообработки при низкой т-ре уменьшение заметно только на влажном волокне. С повышением т-ры термообработки И рефлексов (101) увеличивается до максимума, а затем уменьшается. При этом т-ра, соответствующая максимуму, линейно уменьшается с увеличением содержания воды в волокне. Кажущаяся т-ра плавления поливинилового спирта ~223°. Соотношение кажущихся И (101) и ($10\bar{1}$) изменяется в зависимости от содержания воды и т-ры термообработки.

*III.* Термообработка в условиях усадки. Найдено, что И рентгеновских лучей на экваторе и параллельность кристаллитов увеличиваются вплоть до 10%-ной усадки. Радиальная ширина рефлексов уменьшается с увеличением усадки. Для волокна, вытянутого до 600% и затем подвергнутого усадке на ~10%, получены кривые и между 10 и 65° (2 θ). На основании этих кривых найдены более точные параметры кристаллич. решетки ПВС ($a = 7{,}805 \pm 0{,}010$ A, $c = 5{,}485 \pm 0{,}007$ A, $b = 2{,}533 \pm 0{,}001$ A и $\beta = 92°10' \pm 20'$). Обсуждается влияние усадки на тонкую структуру волокна.

Из резюме автора

**6П374. К исследованию некоторых текстурных и структурных изменений силоновых волокон. Сообщение IV.** Hurt V., Jambrich M., Javorek M. Príspevok k sledovaniu niktorých textúrnych a štruktúrnych zmien silonových vlákien. IV. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 2, 137—147 (словацк.; рез. русск., нем.).—Определяли кристалличность силоновых материалов, подвергнутых обработке при определенной т-ре в воде и на воздухе. Кристалличность оценивали рентгеновскими методами. Было обнаружено, что обработка при определенной т-ре в воде или в среде воздуха оказывает различное влияние на степень кристалличности. Силоновое волокно, обработанное при 100° в воде, достигало максим. степени кристалличности 53%, в то время, как обработанное при 180° на воздухе показывает кристалличность 61%. При вытяжке силонового волокна степень кристалличности возрастает примерно на 10%. Для сравнения результатов, полученных вышеуказанными методами, применяли определенный образец, который был взят как основной при расчете. Сообщение III см. РЖХим, 1961, 2П347.

Т. Будкевич

**6П375. Рентгенографическое изучение волокон из поливинилового спирта.** Kawakami Hiroshi, Mori Noboru, Sato Hideshi, Miyoshi Akira. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 3, 155—162 (японск.; рез. англ.).—1) Кристалличность и ориентация волокон из поливинилового спирта. Проведено подробное рентгенографич. изучение волокон из поливинилового спирта, полученных при различных условиях вытяжки и термообработки. Помимо этого определены разрывные свойства и сняты изотермы сорбции красителей. Установлено, что т-ра оказывает значительно большее влияние на изменение кристалличности, нежели время термообработки. С увеличением степени вытяжки кристалличность увеличивается. При кратности вытяжки, равной 1, степень ориентации кристаллич. областей близка к 0%, но при увеличении кратности вытяжки до 1,5 она резко возрастает до 84% и далее, с изменением кратности вытяжки — почти сохраняется постоянной. Рассмотрена связь между разрывными свойствами волокон, значениями сорбции красителя волокнами и степенью их кристалличности. 2) Зависимость между кристалличностью и набуханием волокон из поливинилового спирта, подвергнутых термовытяжке и терморелаксации. Степень кристалличности таких волокон определена рентгенографич. путем. Показано, что с увеличением кратности вытяжки степень кристалличности увеличивается. Однако степень набухания волокон в воде помимо кристалличности зависит и от других факторов. На основании изучения рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами отражения в меридиональной плоскости рассмотрена связь между кристалличностью и набуханием волокон.

Из резюме авторов

**6П376. Определение количества адсорбционной воды при набухании гидратцеллюлозных волокон в воде.** Koblitz Werner, Kiessig Heinz. Der Anteil an Adsorptionswasser bei der Quellung von Cellulosefasern. «Papier (BRD)», 1960, 14, № 5, 179—185 (нем.; рез. англ., франц.).—При помощи метода разбавления электролитов измерялось кол-во адсорбционно-связанной воды в набухших образцах гидратцеллюлозных волокон. Параллельно измерялось по отжиму в центрифуге кол-во воды, удержанной путем набухания волокон. Кол-во адсорбционно-связанной воды измерялось по изменению конц-ии р-ра гипосульфита натрия при обработке набухших волокон («метод остатков»). Кол-во воды, поглощенной при набухании волокон, и адсорбционно-связанной воды измерялось для обычного и кордного вискозного шелка, для фортизана, суперкорда, хлопка, хлопкового пуха и мерсеризованного хлопка. Кол-во адсорбционно-связанной воды колеблется от 11,9% для хлопковой целлюлозы до 25,8—26,1% для вискозного шелка и вискозного кордного волокна. Мерсеризация хлопка увеличивает процент адсорбционно-связанной воды. Фортизан имеет меньше адсорбционно-связанной воды, чем вискозный шелк (23,0%). Прямой связи между кол-вом адсорбционно-связанной и поглощенной при набухании воды нет: фортизан поглощает меньше воды, чем хлопок, а адсорбционно связывает больше воды. Общее кол-во воды, поглощенной при набухании, может быть разделено на кристаллизационно-связанную, адсорбционно-связанную и капиллярно-связанную. Хлопок связывает при набухании 45% воды, из них 15% путем адсорбции и 30%

капиллярах. Супер-корд поглощает при набухании 65% воды, из них 3,7% воды связывается внутри кристаллитов, 21% воды связывается адсорбционно и 40% в капиллярах. В вискозном шелке из 100% поглощенной воды имеется 4% связанной в кристаллитах, 21% адсорбционной и 75% связанной в капиллярах.

А. Пакшвер

6П377. **Свойства растянутых поверхностных пленок производных целлюлозы.** Edelmann Kurt, Wulf Karl. Das Verhalten gespreiteter Oberflächenfilme von Cellulosederivaten. «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, 11, № 3, 144—145 (нем.).—Получены изотермы, характеризующие изменения усилий сдвига в зависимости от размера поверхности, занятой растянутой пленкой из производных целлюлозы на воде. Усилия сдвига измерялись с помощью весов Лангмюра. Точки перегиба на изотермах «усилие сдвига — площадь пленки на воде» являются характерной константой и зависят от добавок нерастворителя к ацетону, в котором растворялись производные целлюлозы, применявшиеся для создания пленок на поверхности воды. Форма кривых для этилцеллюлозы резко отличается от формы кривых для ацетилцеллюлозы и других сложных эфиров целлюлозы. Взятый для создания пленок растворитель (этилацетат, ацетон, ацетобутират и др.) также изменяет форму изотерм.

А. Пакшвер

6П378. **Изучение процесса получения волокон из смесей поливинилового спирта и полиакриловой кислоты. 1. Некоторые свойства концентрированных водных растворов смесей поливинилового спирта и полиакриловой кислоты.** Kawakami Hiroshi, Kawashima Kenji. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1960, 17, № 180, 273—278 (японск.; рез. англ.).—Изучены свойства конц. р-ров смесей поливинилового спирта (I) и полиакриловой к-ты (II). Р-ры I и II смешиваются во всех соотношениях, но добавка NaOH приводит к тому, что они смешиваются только в определенных пропорциях. Вязкость р-ров смесей I и II во времени растет быстрее, чем р-ров отдельных компонентов. В присутствии HCl и при повышенных т-рах происходит желатинирование р-ров в течение нескольких часов после смешения. Полученный гель нерастворим в воде даже при 160°. Желатинирование и синерезис р-ров могут быть объяснены образованием эфирных связей между гидроксильными группами I и карбоксильными группами II.

К. Перепелкин

6П379. **Обработка поливинилспиртового волокна акриламидом.** Ito Heihatiro. «Сэньи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 5, 381—387 (японск.; рез. англ.).—Изучено поливинилспиртовое волокно (I), обработанное акриламидом (II) с применением двух методов: в водн. р-ре или путем импрегнирования. Условия р-ции следующие: при обработке водн. р-ром мол. соотношение II/I 0,6, конц-ия II 30 *г/л*, $Na_2SO_4$ 25%, $Na_3PO_4$ 2%, т-ра 60°, время 4 часа; при обработке методом импрегнирования состав р-ра: II 35%, NaOH 7%, т-ра 120°, время 5 мин. В обоих случаях степень замещения составит 2—4 мол.% как для термообработанного, так и нетермообработанного волокна. Повышение эластичности волокна при формализации частично карбоксиметилированного волокна показывает, что образуется некоторое кол-во поперечных сшивок. При обработке аминами частично карбоксиметилированного волокна происходит р-ция Манниха (Mannish). Сродство волокна после обработки к некоторым красителям повышается, особенно хорошие результаты получаются при обработке диметиламином с последующей формализацией.

К. Перепелкин

6П380. **О некоторых проблемах производства волокон из поливинилового спирта.** Lupu Alexandru, Ciobanu Virgil, Maritan Ekat, Butaciu Florica, Ciocănel Alecu. Über einige Probleme der Herstellung von Polyvinylalkoholfasern. «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, 11, № 5, 213—218 (нем.; рез. русск., англ.).—Рассматриваются основные стадии технологич. процесса произ-ва волокон из поливинилового спирта (I). Изучение зависимости вязкости 15%-ного р-ра I при 70° от конц-ии показывает сильное структурирование р-ра, напр. вязкость 12%-ного р-ра составляет ~5 *пуаз*, а 20%-ного р-ра ~70 *пуаз*. Одновременно с повышением конц-ии падает скорость фильтрации р-ров. Изучена также зависимость вязкости 15%-ного прядильного р-ра от т-ры; в интервале от 20 до 90° вязкость падает приблизительно с 90 *пуаз* до 6 *пуаз*. Коагуляция р-ра I возможна как в р-рах электролитов, так и органич. соединений. Число коагуляции (величина обратная кол-ву осадителя в 1 *см*³, прибавленного к 1 *г* 15%-ного р-ра I для коагуляции последнего) увеличивается в следующей последовательности: р-р сульфата цинка (400 *г/л*) 8; р-р сульфата аммония (400 *г/л*) 11; р-р сульфата натрия (400 *г/л*) 13. Для коагуляции органич. в-вами их требуется добавлять в следующем кол-ве: ацетон 22 *см*³, циклогексанон 50 *см*³; этиловый спирт 76 *см*³; метиловый спирт 88 *см*³; этилацетат 198 *см*³; циклогексанол > 400 *см*³. Оптимальная т-ра осадительной ванны 40—45°. Важной проблемой произ-ва волокон из I является растворимость их в р-рах солей после прядения. Эта зависимость в работе подробно представлена для разных т-р и продолжительностей опытов. Применение стадии предварительной промывки волокна разб. р-ром сульфата натрия или водой при 3—4° уменьшает содержание солей на волокне примерно в 3 раза и облегчает проведение дальнейших стадий процесса. Большое влияние на свойства волокна оказывает степень его вытяжки. Увеличение вытяжки со 100 до 600% изменяет титр волокна, одновременно в 2 раза снижает удлинение волокна и почти в 10 раз повышает его прочность. Следующей важной операцией является процесс кристаллизации (термообработки) волокна. Степень кристалличности его в течение процесса сильно увеличивается. Рентгенографич. изучение дает следующие цифры кристалличности: полимер 25%; свежеспряденное волокно 30%; вытянутое в 2—3 раза волокно 35—50%; термообработанное волокно 70—75%; ацеталированное волокно 60—70%. Последней сложной операцией при произ-ве волокна является ацеталирование, которое обычно проводится формальдегидом. Этот процесс захватывает, очевидно, в основном аморфные части волокна, так как степень ацеталирования образцов падает одновременно с повышением их кристалличности. Одновременно падает и усадка волокна. Напр., при кристалличности 30% степень ацеталирования составляет 63,5%, а усадка 82%; при кристалличности 65—75% степень ацеталирования составляет 37%, а усадка 0—2,5%.

К. Перепелкин

6П381. **Изучение вискозного волокна, содержащего поливиниловый спирт или его ацетали. I, II.** Kuriyama Sutezo, Korematsu Mikio. «Сэньи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 3, 163—171 (японск.; рез. англ.).—*I*. Ксантогенирование поливинилового спирта (I) и поливинилформаля (II), а также их смесей с вискозой. I и II ксантогенируются при действии $CS_2$ в водн. р-ре едкого натра. Продукт ксантогенирования II не стабилен и его γ-число < 1. Изучено расслоение вискозы, содержащей ксантогенаты I и II; найдено, что смеси могут быть гомог. в течение времени достаточного для фильтрации и обезвоздушивания р-ров. Скорость созревания смесей больше, чем вискозы.

*II*. Способность к прядению смесей вискозы и ксантогенатов I и II и свойства полученных из них волокон. Прядильная способность смесей вискозы и водн. р-ров едкого натра, содержащих ксантогенаты I и II, изучалась с помощью спец. прибора. Найдено, что способность к прядению через 20—30 час. после смеше-

ния незначительно отличается от таковой для вискозы, а затем сильно уменьшается. Волокно, содержащее I и II, изучено различными методами: обработкой медно-аммиачным р-ром; подвергнуто гидролизу к-той для определения кристаллич. областей; изучено рентгенографич. методом и сорбционным методом. Найдено, что I и II, содержащиеся в волокне, спряденном из гомог. смеси, повышают эластичность и сопротивляемость к действию горячей воды и р-ров едкого натра (последнее сильнее для волокон, содержащих II).

К. Перепелкин

6П382. **Модификация волокон путем получения привитых полимеров действием радиации.** Shinohara Yasuo. «Кобунси катаку, Chem. High Polym.», 1960, 17, № 180, 197—201 (японск.; рез. англ.).—Изучен процесс прививки виниловых мономеров к обычным типам волокон и ряд свойств модифицированных волокон: прочность на разрыв, влагопоглощение и др. При проведении прививки к целлюлозе или найлону лучшие результаты получаются при применении смеси винилового мономера и воды или метанола. Жесткость и модуль упругости привитого полимера выше, когда привитой виниловый полимер имеет высокую т-ру стеклования (напр., стирол, метилметакрилат и акрилонитрил), и ниже, когда привитой полимер имеет низкую т-ру стеклования (напр., метилакрилат и этилакрилат).

К. Перепелкин

6П383. **О некоторых закономерностях межфазной поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов в процессе формования волокна.** Михайлов Н. В., Майборода В. И., Николаева С. С. В сб. «Междунар. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960. Секц. 1. М., 1960, 237—244 (рез. англ., франц.).—На примере межфазной поликонденсации хлорангидрида себациновой к-ты и гексаметилендиамина изучены закономерности этой р-ции. Найдено, что при поликонденсации на границе движущихся слоев р-ров мономеров в процессе нитеобразования выход и уд. вязкость полимера больше, чем при р-ции на неподвижных поверхностях слоев мономеров. Это происходит вследствие постоянного обновления диффузионного слоя в случае формования нити на границе движущихся потоков мономеров и более высокого градиента конц-ий в этом случае. При уменьшении величины отверстия в фильере выход полимера и его уд. вязкость также увеличиваются, что объясняется увеличением поверхности соприкосновения мономеров. При повышении т-ры р-ция от 20 до 50° мол. вес полимера не изменяется, но при этом резко уменьшается выход полимера. Изменение скоростей истечения мономеров в 2—3 раза не влияет на свойства образующегося полимера, что также указывает на очень большую скорость реакции.

А. Волохина

6П384. **Блок-конденсация полиэтилентерефталата с полиэфирами.** Kresse Peter. Über die Blockkondensation des Polyäthylenterephthalats mit Polyestern. «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, 11, № 8, 353—359 (нем.; рез. русск., англ.).—Исследованы обменные р-ции в расплаве между полиэтилентерефталатом и различными полиэфирами и рассмотрены факторы, определяющие скорость р-ции. Путем кратковременной совместной конденсации возможно получение блокполиэфиров, волокна из которых обладают лучшей окрашиваемостью. В качестве одного из компонентов наилучшим является полиэтиленгексагидротерефталат.

Из резюме автора

6П385. **Прибор для определения вязкости расплава полиамидных смол.** Корецкая А. И., Константинов А. А., Виноградов Г. В. «Хим. волокна», 1960, № 2, 36—39.—Описание и схема прибора (П) для определения вязкости расплава полиамидных смол при разных напряжениях сдвига и градиентах скорости истечения. П представляет собой реконструированный вискозиметр АКВ-2. Принцип действия П основан на продавливании расплава через концентрич. щель.

К. Беляев

6П386. **Исследования деструкции целлюлозы при ксантогенировании.** Philipp Burkart, Dautzenberg Horst. Untersuchungen zum Abbau der Cellulose während einer Xanthogenierung. «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, 11, № 8, 374—382 (нем.; рез. русск., англ.).—Изучалась деструкция макромолекул целлюлозы при ксантогенировании, при этом определяли влияние парц. давления кислорода, вида целлюлозы, условий предсозревания и т-ры р-ции, а также влияние различных добавок (полигидроксильных и сернистых соединений) и определяли взаимосвязь между содержанием сульфидов и скоростью деструкции целлюлозы. Приведены результаты исследования деструкции целлюлозы при эмульсионном ксантогенировании.

Из резюме авторов

6П387. **Кинетические исследования разложения ксантогенатов.** Philipp Burkart, Fichte Christa. Kinetische Untersuchungen zur Zersetzung von Xanthogenaten, «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, 11, № 4, 172—179 (нем.).—Исследовался процесс разложения во времени ксантогенатов низкомолекулярных многовалентных спиртов и простых сахаров в водн. р-ре NaOH 0,1—10 молярной конц-ии при т-ре 20 и 30°. Изучена кинетика разложения ксантогенатов следующих соединений: 1,4-бутандиола, 1,3-бутандиола, этиленгликоля, глицерина, глюкозы и ксилозы. Для сравнения изучался процесс разложения чистых ксантогенатов целлюлозы в тех же условиях. Конц-ия ксантогенатов в р-ре NaOH составляла 0,01—0,1 *моль/л*.

Н. Николаева

6П388. **Кинетические исследования разложения ксантогенатов.** Philipp Burkart, Fichte Christa. Kinetische Untersuchungen zur Zersetzung von Xanthogenaten. «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, 11, № 3, 118—124 (нем.; рез. русск., англ.).—Исследовался процесс разложения во времени ксантогенатов одноатомных спиртов в водн. р-ре NaOH 0,1—10 молярной конц-ии при т-ре 20 и 30°. Изучена кинетика разложения этилксантата и этилмонотиокарбоната. Для сравнения изучался процесс разложения чистых ксантогенатов целлюлозы в тех же условиях. Конц-ия ксантогенатов спиртов и целлюлозы в р-ре NaOH составляла 0,01—0,1 *моль/л*.

Н. Николаева

6П389. **Исследование процессов взаимодействия натрий-ксантогената целлюлозы с ионами цинка в модельных нитях. Процесс образования структур оболочки и ядра в вискозных волокнах.** Gröbe Anneliese, Klare Hermann, Jost Hartmut. Untersuchungen über die Umsetzung von Natriumcellulosexanthogenat mit Zink-Ionen in Modellfäden. Beitrag zur Frage der Mantel-Kern-Struktur von Viskosefasern. «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, 11, № 5, 209—213 (нем.; рез. русск., англ.).—Были получены модельные волокна, состоящие только из Na-ксантогената целлюлозы, и волокна из Zn-Na-ксантогената. В обоих случаях с помощью микрофотографий измерялась скорость диффузии красителей в глубь поперечных и продольных сечений волокна, т. е. структура волокна и наличие ориентационного слоя (оболочки). Оказалось, что в производственных условиях получаются волокна, состоящие из Na-Zn-ксантогената целлюлозы, которые при обработке разб. к-тами превращаются в гели гидратцеллюлозы, состоящие из оболочки и ядра. Одновременно измерялись уд. вес и кристаллич. строение оболочки и ядра. Эти измерения подтвердили, что в производственных условиях получается структурно-неоднородное волокно, с различной структурой оболочки и ядра. Структурные изменения гидратцеллюлозы вызываются действием Zn-иона на Na-ксантогенат целлюлозный гель.

А. Пакшвер

6П390. **Реакция натриевой соли ксантогената целлюлозы с многовалентными катионами. Механизм об**

**ования вискозных капиллярных нитей.** Gröbe Anneliese, Klare Hermann, Riedel Erhard. Die Umsetzung von Natriumcellulosexanthogenat mit mehrwertigen Kationen. Beitrag zum Fadenbildungsmechanismus von Viskosekapillarfäden. «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, 11, № 3, 113—117 (нем.; рез. русск., англ.).—Свободные от побочных продуктов нити из Na-ксантогената целлюлозы в виде гелей, полученные формованием обычного вискозного р-ра в 2 н. р-р $(NH_4)_2SO_4$ с последующим удалением побочных продуктов промыванием — тем же р-ром, обрабатывались р-рами солей 2-валентных металлов. Найдено, что кол-во $CS_2$ и ионов металла в обработанных ксантогенатных нитях являются стехиометрическими. Устойчивость солей различных металлов и ксантогената целлюлозы к действию 1 н. р-ра $H_2SO_4$ при 20° изменяется в ряду: $Cu>Cd>Ni>Co>Zn>Fe^{II}>Na$. Х. Виллемсон

6П391. **Влияние электролитов на свойства растворов ксантогенатов различной степени замещения.** Абрамова Е. А. «Научн. тр. Ленингр. лесотехн. акад.», 1960, вып. 91, ч. 1, 123—134.—Добавление электролитов, химически не взаимодействующих с основными компонентами вискозного р-ра в кол-вах далеких до предела растворимости, вызывает значительное уменьшение стабильности, увеличение зрелости и вязкости вискозных р-ров. Чем меньше степень замещения ксантогената в вискозном р-ре, тем большее изменение свойств р-ров наблюдается при добавлении электролитов. Коагулирующая сила различных электролитов возрастает с уменьшением степени замещения ксантогенатов. Полученные результаты позволяют сделать ориентировочный вывод о том, что с изменением степени замещения ксантогената агрегатное состояние молекул ксантогената в р-ре меняется. Р-ры ксантогенатов со степенью замещения γ порядка 15—17 нельзя считать истинными. Из резюме автора

6П392. **Вискозное штапельное волокно, окрашенное в массе.** Weber Paul. Spinngefärbte Viskose-Zellwolle, «Text-Prax.», 1960, 15, № 4, 410—416, 10 (нем.; рез. англ., исп., франц.).—Обзор. Х. Виллемсон

6П393. **Метод определения элементарной серы в вискозных волокнах.** Beníšek Ladislav. Pokusná standardní metoda pro stanovení elementarní síry a avivíže na viskózové stříži. «Textil (ČSR)», 1960, 15, № 4, 151—152 (чешск.).—Так как на разных з-дах искусств. волокна до сих пор были различные методы определения, то эта методика приводится как государственная стандартная для всех з-дов Чехословакии. Самым подходящим методом определения серы является восстановление всех соединений серы до сероводорода и комплексометрич. определение сероводорода. Но так как этим методом определялась бы и сера из авиважных препаратов, метод был отвергнут. Поэтому пришли к выводу, что наиболее приемлемым является метод, предложенный Хургиной и Николаевой (см. РЖХим, 1957, № 1, 2732). Ф. Нарина

6П394. **Влияние термообработки на свойства поливинилхлоридных волокон, подвергнутых облучению γ-лучами.** II. Aramaki Teruo, Hayanami Hiroshi, Takayanagi Motoo. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 3, 203—208 (японск.; рез. англ.).—Термообработка облученных поливинилхлоридных волокон проводилась при постоянной длине (в натянутом состоянии) в области т-р от 100 до 200°. При т-ре опыта, выше 140°, устойчивыми являются волокна, облученные дозой, превышающей $3\times10^6$ рентген. В этом случае образуется достаточно большое число поперечных связей, препятствующих течению мол. цепей. Рентгенографич. методом установлено некоторое понижение кристалличности и степени ориентации облученных волокон после их прогрева при высоких т-рах. Заметно повышается термостойкость облученных поливинилхлоридных волокон, прогретых при высоких т-рах в натянутом состоянии. С другой стороны, определенные при комнатной т-ре значения разрывной прочности и модуля Юнга понижаются, а разрывного удлинения повышаются. Механизм образования поперечных связей в облученных волокнах, подвергнутых термообработке, был проверен с колич. точки зрения при помощи снятия ИК-спектров поглощения и определения степени набухания в горячем нитробензоле. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 14, 59733. Из резюме авторов

6П395. **Механизм взаимодействия найлона с фенолом и *м*-крезолом.** Hayama Shigeru, Takahashi Masanobu, Tokunaga Kunio. «Когё кагаку дасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 2, 342—346, A18—A19 (японск.; рез. англ.).—Изучено взаимодействие найлона (I) с фенолом (II); крезолом (III) и р-рами II в метаноле и воде с применением методов микроскопии и снятия наружных слоев волокна. 60%-ный р-р II в метаноле при ~20° вызывает послойное набухание найлонового волокна тониной 1100 денье. При этом внешние слои набухают сильнее и легко удаляются при промывке в метаноле, однако тонкая поверхностная пленка остается ненабухшей, создавая эффект периодич. набухания на разных участках. Поперечные срезы образцов (с удаленным внешним слоем при т-ре >30°), обработанные прямыми красителями, оказываются окрашенными, хотя у исходного волокна они не окрашены. Р-ция найлона с 75%-ным р-ром II в воде, III при различных т-рах и расплавленным II при 50° дает те же результаты. При действии 5%-ного водн. р-ра II и р-ра II в водно-метанольной смеси различного состава р-ция происходит в незначительной степени и прокрашивается только тонкий кольцевой слой волокна. К. П.

6П396. **О лабораторном испытании химически обработанного поликапролактамного штапельного волокна.** Fritzsche Ehrhard, Wicklein Albert. Über die labormäßige Prüfung von chemisch nachbehandelten Polycaprolactam-Stapelfasern. «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, 11, № 4, 180—189 (нем.; рез. русск., англ.).—Исследованы изменения текстильных свойств и хим. структура полиамидного штапельного волокна при хим. обработке водн. р-рами 10—40% едкого калия, 2—4% фенола, 26,2—27,1% $H_2SO_4$, 25—45% $ZnCl_2$, 65% лактама, хлоркарбоновыми к-тами. Кол-во в-ва, поглощаемого волокном, составляет от 1/4—1/5 моля, рассчитанного на мономерное звено полиамида. Показано, что хим. обработка приводит к росту усадки волокна на 20—35%, существенному падению прочности от 2 до 40% (при действии $ZnCl_2$) и возрастанию удлинения от 30 до 50%. В результате увеличения расстояния между макромолекулами значительно возрастает способность к накрашиванию прямыми и кислотными красителями (напр., при обработке $H_2SO_4$ накрашиваемость увеличивается в 3 раза) и влагопоглощение. Блеск и цвет волокна обычно не изменяются, только обработка р-рами $ZnCl_2$ уменьшает блеск волокна; незначительно падает светостойкость, которую можно повысить обработкой бисульфитом натрия и хромовыми солями. Хим. обработка приводит к получению волокна с устойчивой извитостью, улучшается эластичность, что приводит к повышению перерабатывающей способности штапельного волокна и уменьшению «пиллинг» эффекта. Наибольшее улучшение текстильных свойств достигается при комбинации метода механич. извитости с хим. обработкой волокна. Т. Шейн

6П397. **Свойства полинозного волокна Z-54.** Swillens P. De eigenschappen van de polynose vezel Z. 54, «Rev. textillis», 1960, 16, № 4, 33—35 (флам.).—Волокно Z-54 из целлюлозы со степенью полимеризации 520, названной полинозой, с правильным круглым сечением, набухает в воде до привеса ≤60%, имеет разрывную длину в сухом состоянии 3,4 *г/денье*, в мокром 2,7 *г/денье*, удлинение, соответственно, 10 и 12%; при нагрузке 0,3 *г/денье* удлиняется в мокром состоянии

3%, упругое восстановление волокна после нагрузки 0,5 *г/денье* достигает 95%. К. Герцфельд

6П398. **Полинозное волокно.** Atlung Else. Polynosefibre, «Tidsskr. textiltekn.», 1960, 18, № 4, 59—60 (датск.; рез. англ.).—Обзор свойств волокна. Библ. 5 назв. К. Герцфельд

6П399. **Исследование трения между волокнами. III. Влияние скорости вытягивания на усилие, требуемое для выдергивания единичного волокна из пучка параллельно расположенных волокон.** Kinoshita Shigetake, Takizawa Toshiharu. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 2, 100—104 (японск.; рез. англ.).—На основании эксперим. значений, полученных на вискозном штапельном волокне, выведена зависимость между силой ($f_m$), необходимой для выдергивания волокна, и скоростью вытягивания ($v$) $f_m = A \lg Bv$, где параметры $A$ и $B$ являются функциями приложенной нагрузки $R$. Выведенное авторами ур-ние рассматривается с теоретич. точки зрения. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 18, 75719. Из резюме авторов

6П400. **О прочности на истирание щетины из поликапролактама с различной степенью ориентации.** Urbańczyk Gregor W. Über die Scheuerfestigkeit von unterschiedlich orientierten Polycaprolactamborsten. «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, 11, № 3, 129—135 (нем.; рез. русск., англ.).—Прочность на истирание щетины из поликапролактама с различной степенью ориентации, зависящей от степени вытяжки, определялась на приборах роликового (трение абразивного материала и волокна) и петлевого (трение волокна о волокно) устройств. При помощи прибора роликового устройства найдено, что прочность волокна на истирание зависит от направления истирающего усилия по отношению к оси волокна. Она уменьшается в направлении оси волокна с увеличением степени ориентации волокна и понижается при увеличении вытяжки волокна с 282 до 425% для щетины, не подвергнутой термофиксации, на 69%, а для щетины, подвергнутой нагреванию в воде при т-ре 98° в течение 2 час., на 46%. При истирании под углом 35° к направлению оси волокна потеря прочности на истирание для этих образцов составляет ~16% и ~9%, соответственно. Итак, прочность к истиранию щетины перпендикулярно к оси волокна возрастает с увеличением степени ориентации. Это согласуется с результатами, полученными на приборе петлевого устройства. Х. Виллемсон

6П401. **Контактная электризация и поляризация найлоновых нитей.** Arridge R. G. C. Contact electrification and polarization of nylon threads. «Brit. J. Appl. Phys.», 1960, 11, № 5, 202—205 (англ.).—При четырех значениях относительной влажности (ОВ) (30, 42, 50 и 65%) изучен процесс снятия электрич. зарядов в найлоновой нити. Для ОВ <35% заряды локализованы и скорость снятия зарядов приближается к экспоненциальному закону. Для ОВ >35% заряды распределены вдоль нити и разрядка максим. заряда в зависимости от времени лучше подчиняется закону $t^{-1/2}$, чем экспоненциальному. Если к последним результатам применить диффузионное ур-ние $p = At^{-1/2}\exp(-x^2/4Dt)$, то величина константы диффузии $D$ в пределах точности эксперимента не зависит от знака заряда и от того, является ли заряд контактным или поляризационным. $D$ изменяется экспоненциально с изменением ОВ. Резюме автора

6П402. **Анализ смесей волокон.** Szentpály Tibor, Szentpály Rosa, Stark Alis. Analyse von Fasermischungen. «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, 11, № 4, 189—195 (нем.; рез. русск., англ.).—Из описанных в литературе методов анализа смесей волокон отобраны, опробованы и видоизменены наилучшие, в результате чего даны надежные методы качеств. и колич. анализа смесей, содержащих до четырех из числа следующих волокон: хлопок, вискозное волокно, шерсть, полиамиды, полиакрилонитрил, ардиль и меринова. Библ. 10 назв. В. Штуцер

6П403. **Применение синтетических волокон в качестве электроизоляционных материалов.** Мидзутани Кюити. «Когё дзайрё, Engng Mater.», 1959, 7, № 12, 68—71 (японск.)

6П404. **Рабочая одежда из акрилового волокна.** Lovell H. Acrylic work clothes for industry, «Skinner's Silk and Rayon Rec.», 1960, 34, № 5, 442—443 (англ.).—Акриловое волокно куртель с успехом применяется для изготовления защитной одежды, используемой в хим. пром-сти. Приводится таблица сравнительной устойчивости этого волокна по отношению к обработке в течение 24 час. при т-ре ~20° до 50—60° пятидесятью различными хим. агентами. А. Волохина

6П405. **Фильтры из органических волокон с диаметром меньше микрона.** Cadle Richard D., Thuman William C. Filters from submicron-diameter organic ribers. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 4, 315—316 (англ.).—Тонкие волокна с диам. <1 μ получали пульверизацией воздушной струей р-ров ацетилцеллюлозы, нитроцеллюлозы, полиметилметакрилата, полистирола, поливинилхлорида и поливинилформаля в различных р-рителях — ацетоне, метилэтилкетоне, хлороформе, этилацетате, метиленхлориде и метилметакрилате. Лучшие волокна получены из р-ра полистирола в метиленхлориде. Фильтровальные материалы из этих волокон (в виде матов) пригодны для фильтрования мелких твердых частиц (диам. 0,01—1 μ) стратосферы и тропосферы. Обсуждается эффективность полученных фильтров в сравнении с асбестовым фильтром № 6. А. Волохина

---

6П406. **Получение линейных полимеров на основе мочевины или ее производных.** Инаба Яносукэ, Кимото Кодзи, Миякэ Ясухидэ, Хаматани Сиро. [Тоё коацу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4744, 9.07.57.—Смесь 34 ч. $H_2NHNOC(CH_2)_7CONHNH_2$ и 20 ч. мочевины в 3 объемах *м*-крезола нагревают 10 час. при 180—200°, р-ритель удаляют и получают полимер, который можно выпрядать в волокна. Э. Т.

6П407. **Метод изменения физических свойств линейных конденсационных полимеров с помощью безводного газообразного хлористого водорода.** Reyerson Lloyd H., Peterson Lowell E. Method of altering the physical characteristics of linear condensation polymers with anhydrous hydrogen halide gas. [Regents of The University of Minnesota]. Пат. США 2876524, 10.03.59.—Для улучшения физ. свойств линейных полиамидов подвергают полимер на воздухе воздействию сухого газообразного хлористого водорода (I) и затем десорбируют его из полимера. Т-ра обработки I может колебаться от 20 до —80° и давлении от 1 *мм* до 100 *мм* рт. ст. Десорбцию осуществляют в вакууме при 50—110°. Время воздействия I колеблется от 2 мин. до 2 час., в течение которого полимер сорбирует от $^1/_2$ до $2^1/_2$ молей/моль амидных звеньев в полимере. Благодаря указанной обработке, свежеизвитая найлоновая пряжа получает более устойчивую извитость. Пример. Сорбцию образцами найлона I осуществляли при 20° и изменении давления от 0 до 81,4 *см* рт. ст. Получены следующие результаты (давление *см* рт. ст., *мг* HCl/*г* найлона): 0,135, 142; 0,390, 254; 1,06, 316; 3,05, 360; 10,8, 393; 25,1, 416; 50,3, 442; 81,7, 466. Т. Шейн

6П408. **Установка для растворения вискозы.** Коно Такэо. [Дайки гому когё кабусики кайся]. Японск. пат. 9897, 26.11.57.—Для растворения ксантогената целлюлозы применен вертикальный цилиндрич. бак, наружные стенки которого обогреваются. В крышке бака имеются два загрузочных отверстия для щелочи и ксантогената целлюлозы. В баке расположен конусный стакан, внутри которого на разных уровнях вращаются эксцентрично расположенные крыльчатки, которые измельчают ксантогенат целлюлозы и интенси-

но перемешивают его для быстрейшего растворения. Крыльчатка приводится во вращение от мотора, размещенного на крышке бака. Как цилиндрич. бак, так и конусный стакан внутри бака имеют обогревающие рубашки.

Ю. Жмакин

6П409. **Процесс для размешивания, растворения, эмульгирования, гомогенизирования и т. п. труднорастворимых твердых веществ в жидкостях (например, для растворения ксантогената в разбавленной щелочи) и соответствующий аппарат.** Kürchner Otto, Teichfischer Bernhard. Verfahren und Vorrichtung zum Lösen, Mischen, Emulgieren, Homogenisieren u. dgl. von Stoffgemischen, die aus schwerlöslichen festen und flüssigen Komponenten bestehen, beispielsweise aus Xanthogenat und verdünnter Natronlauge. Пат. ГДР 18091, 7.01.60.—Патентуется способ для избежания трудностей, возникающих при перекачивании легко расслаивающихся смесей твердых в-в с жидкостями из предварительного смесителя (ПС) в эмульгатор. В зависимости от величины уд. весов жидкости и твердых частиц, последние в ПС будут скапливаться либо в его нижней, либо в его верхней части, несмотря на интенсивное действие мешалки. Поэтому, согласно новому принципу, ПС снабжается двумя отводящими трубопроводами, один из которых берет начало в его верхней, а другой в его нижней части. Оба трубопровода идут вниз и соединяются у смешивающего и проталкивающего устройства (СПУ). В СПУ жидкая (напр., верхняя) часть смеси идет из смесителя по соответствующему трубопроводу самотеком, а более густая часть смеси засасывается из смесителя принудительно. В СПУ эти части смешиваются и проталкиваются в эмульгатор, из которого могут быть либо возвращены в смеситель, либо, когда растворение закончится, выведены из аппарата в виде р-ра. Конструкция СПУ может быть различной. В одном из вариантов это шнек, наподобие шнека мясорубки, засасывающий густую часть смеси, в которой, по выходе из шнека, самотеком присоединяется жидкая часть смеси. В другом варианте СПУ содержит вращающийся барабан с неровной поверхностью, примыкающий к наклонным заслонкам, который действует наподобие крыльчатки центробежного насоса и засасывает густую часть смеси, к которой самотеком присоединяется жидкая. Возможен и комбинированный вариант устройства СПУ.

В. Штуцер

6П410. **Усовершенствованная аппаратура для обработки частиц твердого материала, в частности для предсозревания измельченной щелочной целлюлозы.** Glauber Emil, Morse Reginald Arthur, Costa Joseph Louis, Politzer Alfred, Sixthor Frank. Improved apparatus for the treatment of particulate solid material, in particular for ageing comminuted alkali cellulose. Англ. пат. 830985, 23.03.60.—Агрегат для обработки частиц твердого материала, в частности для предсозревания измельченной щел. целлюлозы, состоит из горизонтальных труб, снабженных системой обогрева или охлаждения (>3 секций на трубу), имеющих внутри вращающиеся приспособления, в частности шнековые транспортеры, для перемешивания и перемещения вдоль оси трубы щел. целлюлозы. Трубы могут быть расположены одна над другой или связаны между собой транспортерной лентой и/или наклоном для передачи щел. целлюлозы из одной трубы в другую. Приводятся схемы и описание агрегатов.

Х. Виллемсон

6П411. **Усовершенствование в производстве гидратцеллюлозных волокон.** Smith John Oliver. Improvements in and relating to the production of regenerated cellulose filaments. [Courtaulds Ltd]. Англ. пат. 829869, 9.03.60.—Процесс произ-ва извитых гидратцеллюлозных волокон с метрич. номером элементарного волокна >1000 включает прядение вискозного р-ра в осадительную ванну, содержащую $H_2SO_4$, >16% $Na_2SO_4$ и $ZnSO_4$. Длина пути нити в ванне должна обеспечить щел. или нейтр. р-цию жидкости, абсорбированной нитью на выходе из ванны. Далее нить отжимается и вытягивается на > 35% в горячей водн. ванне, содержащей компоненты осадительной ванны, но в меньшей конц-ии. Пример. Вискозный р-р, содержащий 7,5% целлюлозы и 7,0% NaOH, прядется при зрелости по NaCl 5,5 через фильеру с диаметром отверстия 0,25 *мм* в осадительную ванну, содержащую 9,5% $H_2SO_4$, 24,0% $Na_2SO_4$ и 1,0% $ZnSO_4$ при т-ре ванны 50°. Скорость отвода нитей из осадительной ванны составляет 45 *м/мин* при длине пути нити в осадительной ванне 254 *см*. Вытяжка нити на 60% производится при т-ре 90° в водн. ванне, содержащей 10% $H_2SO_4$, 12% $Na_2SO_4$ и небольшие к-ва $ZnSO_4$ при длине пути нити в ванне 85 *см*. Затем нить подвергается усадке в горячей воде и резке. Полученное волокно с метрич. номером 260 имеет хорошую извитость.

Х. Виллемсон

6П412. **Улучшение способа получения пленок и волокон из вискозы.** Toms Brian Atkinson. Improvements in and relating to the manufacture of threads, fibres, filaments and the like from viscose. [Courtaulds Ltd]. Англ. пат. 831065, 23.03.60.—Описывается способ формования пленок и волокон из устойчивых производных целлюлозы, полученных формованием вискоз с гамма-числом 15—45 в бикарбонатную ванну и обработкой пленок и волокон в-вами, превращающими ксантогенат целлюлозы в устойчивые производные (ксантоацетаты, тиоуретаны, метилксантогенаты целлюлозы). Пример. К 100 *кг* обычной щел. целлюлозы, подвергавшейся предсозреванию в течение 38 час. при нормальной т-ре, добавляется 10,2 *кг* сероуглерода. Ксантогенат превращается обычным путем в вискозу (7,5% целлюлозы, 7,0% NaOH), которая подвергается созреванию 2 суток при 20° до гамма-числа 38. Вискоза формуется через фильеру с 28 отверстиями и диаметром отверстия 0,087 *мм* в ванну, содержащую насыщ. р-р бикарбоната натрия при 40°. Путь нити в ванне равен 800—900 *мм*. Свежесформованная нить промывается сначала теплым насыщ. р-ром бикарбоната, затем водн. р-ром ацетона 2 : 1, потом чистым ацетоном, после чего сушится на воздухе. Полученные нити почти прозрачны, имеют зелено-желтый цвет и круглый поперечный срез. Нити, сформованные из вискоз, подвергавшихся созреванию в течение 3—9 суток, полностью растворяются в воде, нити из вискоз, созревавших 10—11 суток, растворяются только в разб. щелочи. Прочность на разрыв нитей, растворяющихся в воде, равна 4,5—9,0 *ркм*, растворяющихся только в щелочи — 9,0—13,5 *ркм*. Нити, подвергавшиеся во время прядения или после промывки вытягиванию, имеют прочность на 50% выше. Водорастворимые нити после нескольких дней хранения теряют растворимость в воде. Для превращения в устойчивые производные ксантогената целлюлозы полученные нити подвергаются обработке в течение 30 мин. при 20° 100 *мл* йодистого метила в смеси 3 *л* ацетона и 1 *л* воды. Образующиеся при этом нити метил-ксантогената целлюлозы далее обрабатываются при 20° в течение 12 час. 15%-ным р-ром аммиака и превращаются в тиоуретан целлюлозы, стойкий при хранении и переработке. Можно также ксантогенатные нити обрабатывать р-ром монохлорацетата натрия, превращающего ксантогенат в ксантоацетат целлюлозы, также стойкий при хранении и переработке. Обрабатывая ксантоацетат целлюлозы 15%-ным аммиаком, можно его также превратить в тиоуретан целлюлозы.

А. Пакшвер

6П413. **Способ получения триацетатного волокна.** Роговин З. А., Крайнов А. П., Нитишинский А. И., Давыдов А. Н., Иванова З. С. Авт. св. СССР 129785, 1.07.60.—Описан способ получения триацетатного волокна из р-ров триацетилцеллюлозы в смеси метиленхлорида и этилового спирта с подачей

нагретого воздуха в шахту в направлении хода нити, отличающийся тем, что в целях повышения экономичности процесса и улучшения условий труда, формование волокна осуществляют при т-ре подаваемого в шахту воздуха +30° (±2) при т-ре, выходящей из шахты паровоздушной смеси +48° (±2) при конц-ии последней в шахте ~30 *мг/л*. Д. Кантер

**6П414. Усовершенствования процесса производства триацетатного волокна.** Groombridge Denis William, Downing John. Improvements i the manufacture of cellulose triacetate filamentary materials. [British Celanese Ltd]. Англ. пат. 834884, 11.05.60.—Процесс произ-ва триацетатного волокна включает формование волокна из р-ра триацетилцеллюлозы с ацетильным числом 61% в уксусной к-те (I) в водн. осадительную ванну, содержащую < 65% I (оптимально 12—25%) при отношении скорости отвода нити из осадительной ванны к скорости истечения р-ра из отверстия фильеры < 0,9 (оптимально 0,3—0,8) и вытяжку полученного волокна в мокром состоянии на > 10% (оптимально 10—30%). В качестве прядильного р-ра может быть использован р-р, полученный при ацетилировании целлюлозы с последующей нейтр-цией катализатора процесса ацетилирования и доведением до нужной для прядения конц-ии. Вязкость р-ра 6 *г* триацетата целлюлозы в 100 *мл* смеси 90 объемов метиленхлорида и 10 объемов метанола при 20°, измеренная вискозиметром Оствальда № 3, > 150 *спуаз*. Пример. 15%-ный р-р триацетилцеллюлозы с ацетильным числом 61,2% и вязкостью 156 *пуаз* в I формуют через фильеру с 216 отверстиями диам. 0,040 *мм* в осадительную ванну, представляющую собой 18%-ный водн. р-р I и имеющую т-ру 20°. Путь нити в ванне 70 *см*; по выходе из ванны пучок нитей поступает на ролик, скорость вращения которого обеспечивает нити отношение вытяжки 0,54, и вытягивается на 12%. Вытянутая нить промывается от I и сушится в свободном состоянии. Полученное волокно 734 денье имеет прочность 1,33 *г/денье*, удлинение 26,6%. А. Волохина

**6П415. Растворы полиакрилонитрила или сополимеров акрилонитрила.** Фудзисаки Йосисато, Кобаяси Хидэхико. [Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 984, 985, 13.2.57.—Пат. 984. Полиакрилонитрил (ПА) или сополимер акрилонитрила (I), содержащий > 85% I, растворяют в водн. р-ре нитрата, содержащем $HNO_3$. Пример. 10 ч. I прибавляют к 90 ч. р-ра, состоящего из $HNO_3$ (50%), $Zn(NO_3)_2$ (20%) и воды (30%), и перемешивают 2 часа при 25°. Получают стабильный гомог. р-р, который формуют в насыщ. водн. р-р $Na_2SO_4$ при 20°, затем вытягивают в оливковом масле при 120°. Содержание азота в полученном волокне почти не изменяется. Пат. 985. Применяют водн. р-р $HNO_3$, содержащий 0,18% перекисей азота. Пример. ПА растворяют в 70%-ной водн. $HNO_3$, содержащей 0,26% перекисей N, и перемешивают 4 часа при 5°. Полученный р-р имеет вязкость 700 *пуаз*. В случае, когда водн. р-р $HNO_3$ содержит 0,002% перекисей N (что достигается продуванием через р-р кислорода в течение 5 час.), вязкость его составляет 1100 *пуаз*. Э. Т.

**6П416. Усовершенствования в области получения полиакрилонитриловых растворов.** Starkey Ronald James, Sheppard Ronald Frederick. Improvements in and relating to polyacrylonitrile solutions. [Courtaulds Ltd]. Англ. пат. 830830, 23.03.60.—Описан процесс радикальной полимеризации акрилонитрила в чистом виде или с добавкой до 20% других мономеров в присутствии в-в, регулирующих этот процесс. В качестве регулирующих в-в предлагается добавлять акрилбензилсульфонилгидразид или окси-*бис*-бензилсульфонилгидразид. Благодаря добавке регуляторов можно легко получить заданную величину характеристич. вязкости полимера. Напр., 1 ч. азо-*бис*-изобутиронитрила и 0,5 ч. бензилсульфонилгидразида растворяются в 100 ч. смеси 92% акрилонитрила и 8% метилакрилата. 10 ч. смеси растворяется в 90 ч. 50% водн. р-ра роданистого натрия. При нагревании в течение 100 мин. при 75° получается готовый прядильный р-р с конц-ией 8,5% полимера, имеющего характеристич. вязкость 1,63. В тех же условиях, но без добавки бензилсульфонилгидразида получается полимер с характеристич. вязкостью 2,5. К. Перепелкин

**6П417. Усовершенствование процесса получения полиакрилонитриловых растворов.** Schmidt Wilhelm Georg. Improvements in and relating to polyacrylonitrile solutions. [Courtaulds Ltd]. Англ. пат. 831049, 23.03.60.—Описывается процесс полимеризации акрилонитрила в чистом виде или с добавкой до 20% других мономеров в водн. или водно-спирт. р-ре роданистых солей. В качестве инициаторов применяются в-ва, образующие свободные радикалы. Полученные р-ры часто окрашены и для уменьшения окраски рекомендуется добавлять (0,1—1,0 мол % от веса мономера) восстановители, не мешающие процессу полимеризации, в частности соединения типа RNHNHR′, где R и R′ алкильные радикалы, которые могут содержать заместители (карбоксильные группы). Приводятся два примера рецептов. К. Перепелкин

**6П418. Усовершенствования при получении растворов полиакрилонитрила.** Wilson Donald Leonard. Improvements in and relating to polyacrylonitrile solutions. [Courtaulds Ltd]. Англ. пат. 830750, 16.03.60.—Процесс приготовления р-ров полиакрилонитрила, отличающийся тем, что чистый акрилонитрил (АН) или вместе с другим мономером, применяемым для сополимеризации, растворяют в конц. водн. или спирт. р-ре тиоцианата. Полимеризация проводится в присутствии ароматич. диазофторбората, как катализатора [напр., *n*-хлорбензолдиазофторбората или *n*-анизидиндиазофторбората (I)] и 0,1—0,3% от веса полимеризуемой смеси гидросульфита натрия. Полученный в результате полимеризации р-р полимеров или сополимеров АН пригоден для прядения волокон. Пример. 0,8%-ный р-р I в акрилонитриле добавляют в 50%-ный водн. р-р тиоцианата Na из расчета получения смеси, содержащей 43,1% тиоцианата натрия, 43,7% воды, 12,5% АН и 0,1% I, и имеющей pH 7—8. Смесь нагревают до 80° и перемешивают при этой т-ре в течение 2 час. Характеристич. вязкость полимера в р-ре диметилформамида составляет 1,7. Прядение производится в водн. ванну. Цвет прядильного р-ра может быть улучшен добавлением 0,1—0,3 вес.% гидросульфита натрия. Приводится рецепт получения I. Х. Виллемсон

**6П419. Производство нитей из полиакрилонитрила.** Cresswell Arthur. Production of polyacrylonitrile filaments. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2916348, 8.12.59.—Описывается процесс получения нитей из полиакрилонитрила или его сополимера с винилпиридином (2—20%); метилвинилпиридином (2—20%); 2-метил-5-винилпиридином (2—10%) и винилацетатом (2—10%); 2-метил-5-винилпиридином (2—20%) и каким-либо другим ненасыщ. соединением (2—10%). Полимер растворяется в солевых р-рах, напр., роданистого натрия, калия или лития, конц-ией > 40%. Прядение ведется в водн. ванну, содержащую 3—25% солей, иногда с добавкой водорастворимых спиртов (метилового, этилового, этиленгликоля и др.) в кол-ве 5—15% при т-рах от —9 до +10°. Нить подвергается вытяжке при обычной т-ре, промывается водой, затем водн. р-ром аммиака с pH 8—11, снова промывается, подвергается вытяжке при повышенной т-ре и сушится. Тщательная промывка аммиаком от связанного роданистого иона необходима, так как в присутствии следов железа (от корродирующегося оборудования) появляется розовое окрашивание волокна. Приводится пять различных режимов получения волокна. К. Перепелкин

**6П420. Процесс получения модифицированных акрилонитрильных полимеров.** Coover Harry W., Jr, Shields Donald J. Polymerization process for preparing modified acrylonitrile polymers. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2883360, 21.04.59.—Для получения графтсополимеров акрилонитрила в реактор непрерывно подается из мерников смесь, содержащая воду 60—95 вес. ч. мономерной смеси 85—99,5% акрилонитрила, и 15—0,5% ненасыщ. мономера с группой —CH=C<, перекисный катализатор и 40—5 ч. предварительно полученного полимера из соединения общей ф-лы $CH_2=C(R'')CONRR'$, где R — водород или алкильная группа с 1—4 атомами C, R' — алкильная группа с 1—4 атомами C и R'' — водород или метильная группа. Смесь нагревают до степени превращения 70% и выводят с такой же скоростью, с какой вводят исходные компоненты. Полученный графтсополимер может использоваться для дальнейшей переработки в виде р-ра или предварительно выделяться из р-ра. В качестве активатора применяют сульфиты, бисульфиты, или метабисульфиты щел. металлов, регулятора — алкилмеркаптан, pH регулируется добавлением фосфорной к-ты. Пример 1. В мернике в токе азота помещают: в первый — 100 ч. акрилонитрила, содержащего 1% додецилмеркаптана, во второй — р-р 2 ч. метабисульфита натрия в 20 ч. воды, в третий — смесь 980 ч. воды, 5 ч. 100% фосфорной к-ты, 1 ч. персульфата калия и 35 ч. сополимера из 70% N-метилметакриламида и 30% акрилонитрила. Реагенты подаются непрерывно, при соотношении скоростей 1 : 10,1 : 0,218 (4,58 : 46, 4 : 1,0) соответственно. Компоненты из мерников 1 и 3 смешивают при 25°, добавляют р-р из мерника 2 и вводят в реактор с т-рой 35°. Полимеризация начинается сразу, после окончания р-ции суспензию полимера выводят. Время р-ции может колебаться от 0,5 до 3 час. при 35°. Полученный графтсополимер имеет т. размягч. > 200°, растворим в обычных для полиакрилонитрила р-рителях с образованием легко фильтрующихся прядильных р-ров. Волокна имеют хорошие физ.-мех. свойства и прекрасную способность окрашиваться обычными красителями. Пример 2. Получение сополимеров с модификацией в основной цепи, содержащих 60—95% связанного акрилонитрила, для чего в условиях примера 1 полимеризуют смесь 100 ч. акрилонитрила, 5,6 ч. 30% водн. р-ра N-метилметакриламида, 1 ч. додецилмеркаптана, 307 ч. 10% р-ра сополимера в исходной смеси, содержащего 70% N-метилметакриламида и 30% акрилонитрила, 5,8 ч. 85% фосфорной к-ты, 1 ч. персульфата калия, 1140 ч. воды и р-р 2 ч. метабисульфита натрия в 20 ч. воды. Модифицированный сополимер (выход 96%) размягчается > 200°, легко растворим в р-рителях для полиакрилонитрила и дает бесцветные прядильные р-ры до конц-ии 20—40% без желатинизации волокна и волокна прекрасно окрашиваются, гидрофильны и имеют удлинение 40—50%.

В. Дурнбаум

**6П421. Усовершенствование при получении моноволокна из винильных полимеров.** Perfectionnement aux monofilaments en polymères vinyliques. [Soc. Rhovyl]. Франц. пат. 1205696, 4.02.60.—Новые виды моноволокна на основе поливинилхлорида (I) или сополимеров винилхлорида (II) получают при прядении из расплава, содержащего > 50% I или II и другой термопластич. полимер, находящийся в расплавленном состоянии при т-ре прядения I или II. Пример. Смесь состоящая из 80% I с значением $K = 70{,}2\%$, стабилизатора типа дибутилмалеата и 18% полиэтилена с т. пл. 140°, прядется из расплава при т-ре 185°. Моноволокно по выходе из отверстий фильеры вытягивается в 4 раза в водн. ванне при 90°. Полученные моноволокна хорошо разделяются.

Х. Виллемсон

**6П422. Способ получения щетины из поливинилхлорида.** Kinzinger Emil. Verfahren zur Herstellung schitzbarer Borsten aus Polyvinylchlorid. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1055749, 1.10.59.—Поливинилхлорид в виде порошка или гранул смешивают до переработки с 0,5—15% (на поливинилхлорид) полиамида ω-аминоундекановой к-ты, после чего из этой смеси формуют щетину и вытягивают ее. Получают щетину, концы которой способны разделяться на множество тонких волосинок, приобретающих при трении сильный электростатич. заряд и применяемых для изготовления щеток. Напр., 100 вес. ч. поливинилхлорида ($K_w$ 60) смешивают с 1 вес. ч. 2-этилгексилового эфира дибутилол-*бис*-тиогликолевой к-ты (стабилизатор) и 1 вес. ч. моноолеата глицерина, вальцуют 10 мин. при 100° и гранулируют (размер гранул 3 *мм*). 100 вес. ч. гранулята смешивают с 8 вес. ч. гранулированного полиамида ω-аминоундекановой к-ты, расплавляют в червячном прессе в атмосфере $N_2$ и формуют в щетину, которую затем вытягивают в воде при 95° в 2,5 раза и разрезают на размеры требуемой длины. Изготовленные из них щетки при трении приобретают сильный электростатический заряд и хорошо связывают пыль и грязь.

М. Альбам

**6П423. Способ полимеризации лактамов.** Wichterle Oto, Šebenda Jan. Způsob polymerisace laktamů, zvláště 6-kaprolaktamu. Чехосл. пат. 87163, 15.09.57.—Лактамы полимеризуют в присутствии карбонатов или бикарбонатов щел. металлов, взятых в кол-ве ⩾ 0,003% от веса лактама. К 3 *г* ε-капролактама добавляют 0,08 *г* тонкоизмельченного безводн. $NaHCO_3$ и смесь нагревают в инертной атмосфере до 275—277°. Через 10 мин. смесь превращается в очень вязкую массу, способную образовывать волокна. Такие же результаты получают, применяя 0,083 *г* $Na_2CO_3$ и 0,037 *г* $NaHCO_3$ (через 5 мин.). Применяя 0,05 *г* $NaHCO_3$ в виде 20%-ной суспензии в ксилоле получают полимер, имеющий пониженные т-ру плавления и вязкость, что улучшает процесс формования волокна.

А. Мышкин

**6П424. Усовершенствования в производстве полиамидов.** Baker Peter Arthur, Costain Winston. Improvements in or relating to the manufacture of polyamides. Англ. пат. 828264, 17.02.60.—Предлагаются полиамидные композиции, состоящие по крайней мере из двух полиамидов, один из которых получен при избытке к-ты, другой — при избытке амина. Смесь содержит эквивалентное кол-во конечных амидных и карбоксильных групп. Вязкость расплава полиамидов 350—2500 *пуаз* при 278°. Пример. Три полиамида, приготовленных из адипиновой к-ты (I) и гексаметилендиамина (II) при избытке 0,8 мол.% I, смешаны в виде стружки с тремя полиамидами, полученными при избытке 1,8—2,3 мол.% II. Из смеси получено волокно путем формования из расплава.

В. Дюрнбаум

**6П425. Процесс фильтрации при прядении из расплава.** McGeorge Arthur, Jr. Process for filtration during melt spinning. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2883261, 21.04.59.—Улучшение процесса прядения синтетич. волокон, в частности найлона, происходит в том случае, если расплавленное волокнообразующее соединение фильтруют перед поступлением в фильеры. Процесс заключается в продавливании с помощью насоса расплава через первый фильтровальный слой, включающий инертные частички, сетку, затем через ограниченное пространство между первым и вторым фильтровальным слоем, второй фильтровальный слой, пространство между этим слоем и фильерой и, наконец, фильеру для образования волокна. Глубина пространства между слоями не превышает 0,75—2 *мм*. Дано описание и размеры фильерного комплекта для прядения найлона.

Т. Шейн

**6П426. Растворы модифицированных полиэфиров в тиозамещенных жирных кислотах.** Cox Paul R., Jr.

Solutions of modified polyesters in thiol-substituted fatty acids. [The Chemistrand Corp.]. Пат. США 2912405, 10.11.59.—Растворы модифицированных полиэфиров — продуктов поликонденсации ароматич. дикарбоновых к-т или диалкиловых эфиров этих к-т (90—70%), диалкиловых эфиров алифатич. дикарбоновых к-т общей ф-лы $ROCOC_{18}H_{36}COOR'$, где R и R′ — алкильные радикалы с 1—20 атомами С (10—30%) и гликолей общей ф-лы $HO(CH_2)_nOH$, где $n$ = 1—10, в тиолзамещ. жирных к-тах, пригодные для сухого и мокрого прядения полиэфирных волокон. Конц-ия р-ра 5—15%, т-ра растворения 100—125°. Пример. 5%-ный р-р волокнообразующего модифицированного полиэфира получают легко и быстро при растворении модифицированного полиэфира в тиогликолевой к-те при т-ре 100°. Немодифицированный полиэфир (полиэтилентерефталат) не расворяется в тиогликолевой к-те даже при т-ре 180°. Более конц. прядильные р-ры получают при повышенной т-ре под давлением. Так, напр., 15%-ный р-р модифицированного полиэфира был получен при т-ре 165° под давлением. Свойства полученных волокон аналогичны со свойствами волокон, полученных формованием из р-ров модифицированных полиэфиров в тиофеноле. Х. Виллемсон

**6П427. Способ сушки волокнообразующих полиэфиров.** Markes Rudolf, Čech Svatopluk. Způsob sušeni vláknotvorných polyesterů. Чехосл. пат. 90102, 15.05.59.—Способ сушки полиэфиров при атмосферном или пониженном давлении или в токе газа характерен тем, что т-ра полимера повышается таким образом, что в течение 1/6 части сушки не превышает 145°, и к концу сушки минимально на 15° выше. Сушку ведут в стационарных вертикальных сушилках. Для нагрева полиэфира применяют инертный газ. Направление потока газа с осью сушилки составляет угол 90°. Пример. Крошка полиэтилентерефталата с предельной вязкостью 0,742, измеренной при 30° в смеси фенол-тетрахлорэтан 1 : 3, сушится в вертикальной сушилке, снабженной системой подогрева компенсирующей теплопотерю при давл. 200 *мм* рт. ст. Сушка осуществляется током азота, протекающего со скоростью в сушилке 0,2 *м/сек* в радиальном направлении. Скорость подвода и отвода азота по всей высоте сушилки постоянна. Путь потока газа в сушилке составляет минимально 100, максимально 150 *мм*. Начальная т-ра входящего в сушилку азота 105°, т-ру постепенно повышают до 140° в течение 4 час. При 140° выдерживают в течение 1 часа, затем в течение 2 час. повышают до 200° и выдерживают при 200° в течение 3 час. Предельная вязкость высушенного полиэтилентерефталата > 0,737 и после повторного плавления она равняется 0,730 или выше. Ф. Нарина

**6П428. Способ изготовления полиэфира этиленгликоля.** Lukeš Rudolf, Janda Miroslav. Způsob přípravy polyesteru ethylenglykolu. Чехосл. пат. 87340, 15.07.59.—Этиленгликоль конденсируют с 2,5-фурандикарбоновой к-той; сначала производят переэтерификацию диметилового эфира дегидрослизевой к-ты и затем поликонденсацию. В качестве катализаторов применяют металлы и щел. металлы. Переэтерификацию осуществляют при 160—200°, поликонденсацию — при 240—300°. Пример. Реакционная смесь состоит из 1 моля диметилового эфира дегидрослизевой к-ты 2,5 моля этиленгликоля и 0,1 *г* цинка, промытого сначала 3%-ным р-ром HCl, затем в этаноле. Вначале отгоняют метанол и часть этиленгликоля, затем т-ра смеси повышалась от 160 до 197°. После отгонки 8,1 *мл* этиленгликоля прибавляют к смеси такое кол-во метилалкоголята натрия, чтобы его содержание в смеси достигло 0,01%. Поликонденсацию проводят при 290° в атмосфере азота в вакууме 1—3 *мм* рт. ст. в течение 3 час. Т-ра плавления полимера 197°. Его можно применять для произ-ва волокна и пленки в чистом виде или в смеси с другими полимерами. Ф. Нарина

**6П429. Способ улучшения прядильной способности химических волокон.** Fritzsche Ehrhard, Wicklein Albert. Verfahren zur Verbesserung des Spinnfähigkeit von Chemiefasern. Пат. ГДР 18025, 15.12.59.—Для улучшения прядильной способности, особенно в кардочесании, хим. волокон, преимущественно полиамидных на последней стадии отделки при обработке р-рами или эмульсиями дубильных в-в, шлихтовальных средств или в-в образующих пленки, в препарационную ванну добавляют порошкообразные, в воде нерастворимые органич. или неорганич. в-ва. В качестве таких добавок можно применять полиамидные, поливинилхлоридные смолы, аминопласты, карбонат магния, гипс, двуокись титана, окись алюминия кварцевую или стеклянную пудру, тальк и др. Эти в-ва неоднородно распределяются в пленке, образующейся на поверхности волокна и в дальнейшем вымываются вместе с ней. Пример. Полиамидное штапельное волокно титром 1,4 денье и длиной 36 *мм* обрабатывают двухванным способом, вначале водн. взвесью двуокиси титана с величиной частиц ~1 μ и конц-ией 0,2 *г/л* и затем в препарационной ванне, содержащей 25 *г/л* продукта конденсации β-нафталинсульфоновой к-ты и формальдегида и 0,1 *г/л* минер. масла. Волокно центрифугируют и сушат. Перерабатывающая способность таких волокон по хлопчатобумажной системе не вызывала никаких затруднений. Переработка полиамидных волокон, не подвергнутых такой обработке, оказалась невозможной и не привела к получению пригодного холста. Т. Шейн

**6П430. Способ производства волокна для шлифовальных и полировальных щеток.** Vodrážka Bedřich. Způsob výroby vláken pro brusné a lešticí kartáče. Чехосл. пат. 86335, 15.03.57.—Особенностью патента является то, что к полимеру, напр. полиамиду, прибавляют шлифующие или полирующие в-ва. Конц-ия шлифующих или полирующих средств составляет 20—50%. При применении щеток, изготовленных из волокна, получаемого согласно патенту и содержащего вышеуказанные средства, не надо давать пасты для шлифования и полирования, чем достигается чистота при работе этими щетками. Ф. Нарина

**6П431. Структура канатов из синтетических волокон и метод их изготовления.** Murdock Silas Marshall. Synthetic rope structure and method of making same. [Columbian Rope Co.]. Пат. США 2917891, 22.12.59.—Описывается метод получения нерастрепывающихся канатов с устойчивой структурой из найлонового волокна. 5—25% стренг пропитывается в водноспирт. р-ре найлона, затем скручивается с остальными, в результате чего при высушивании стренги скрепляются друг с другом, мало меняя гибкость каната. К. Перепелкин

**6П432. Усовершенствование в производстве волокнистых материалов.** Larman William Thomas, Downing John, Hawtin Selwyn George. Improvements in or relating to fibrous materials. [British Celanese Ltd]. Англ. пат. 830805, 23.03.60.—Усовершенствование процесса произ-ва волокнистых материалов (ВМ), напр. из диацетилцеллюлозы, гидратцеллюлозы, триацетилцеллюлозы, пригодных в качестве фильтров для сигарет, включает прокатку в целях уплотнения или придания гладкой поверхности, стержней из ВМ между двумя параллельными или суживающимися к выходу поверхностями, напр. между вогнутой полой цилиндрич. поверхностью и поверхностью вращающегося барабана (цилиндра). Радиус цилиндра несколько меньше радиуса кривизны цилиндрич. поверхности, причем ось цилиндра несколько смещена по отношению к оси кривизны из расчета уменьшения расстояния между цилиндром и цилиндрич. поверхностью на ~20%. Эти поверхности могут нагреваться, смачиваться р-рителем или в-вом, вызывающим сильное набухание ВМ. Пример. 26%-ный р-р ацетилцеллюлозы в ацетоне, содержащем 5% воды, прядется в водн. ос

дительную ванну при 18° через фильеру диам. 20 *мм* с 1261 отверстием (диаметр отверстия 0,05 *мм* и расстояние между центрами отверстий 0,5 *мм*). Скорость выхода струи р-ра из отверстий фильеры составляет 100 *м/мин*. Полученный цилиндрич. ВМ имеет диам. ~7,2 *мм*, он подвергается уплотнению на описанном устройстве с расстоянием между вогнутой цилиндрич. поверхностью и вращающимся цилиндром 6 *мм*. Т-ра цилиндрич. поверхности 210°. Х. Виллемсон

---

См. также: Способ получения полипропилена 6П119. Стабилизация полипропилена 6П120. Получение полиэтилентерефталата 6П128, 6П136. Из области гетероцепных полиамидов 6Р119, 6Р120. Облучение полиамидных материалов 6П140. Влияние воды на молекулярную подвижность полиамидов 6Р55. Прививка некоторых мономеров к натуральному шелку и капрону при помощи γ-лучей 6Р102. Влияние тепла на шинный корд 6П331. О фазовом состоянии целлюлозы 6Р45. Гемицеллюлозы в вискозной целлюлозе 6П446. Исследование ротационной дисперсии полисахаридов 6Р20. Получение волокнистой диацетилцеллюлозы 6П462. Способность жидкостей к образованию нитей 6Р32. Коррозия прядильных насосиков 6И187. Устройство для выработки штапельного волокна 6К332

## ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА.

Редактор *А. П. Хованская*

6П433. **О производстве целлюлозы.** Murto Jaakko O. Piirteitä selluloosan valmistuksen kehityksestä. «Paperi ja puu», 1960, 42, № 5, 351—354 (финск.).— Очерк о развитии произ-ва целлюлозы в Финляндии и других странах. В настоящее время в Финляндии заметно расширяется использование мелкомерной хвойной древесины и лиственных пород для произ-ва целлюлозы, а также лесных отходов для произ-ва древесно-стружечных плит. Отмечено применение для отбелки $ClO_2$, натриевого и магниевого основания при сульфитных варках, грубой фракции древесных опилок для произ-ва древесной массы и необходимость проведения исследовательских работ по использованию смолистых в-в мелочи и ее самой. М. Тойкка

6П434. **Подготовка молодых специалистов для целлюлозно-бумажной промышленности в Западной и Восточной Европе и в Северной Америке.** Vocational training of young papermakers in Western Europe, Eastern Europe, and North America. «Tappi», **1960, 43, № 6,** A14, A16, A18, A20, A24 (англ.)

6П435. **Производство целлюлозы и бумаги на предприятиях небольшой мощности.** Podder V. Manufacture of pulp and paper on small scale. «Indian Pulp and Paper», 1960, 15, № 1, 51—52, 54—55 (англ.).—Автор показывает, что применительно к современным условиям Индии целесообразно сооружение целлюлозно-бумажных ф-к малой мощности для использования запасов сырья по месту его скопления, напр. для переработки рисовой соломы и других видов соломы. При сахарных з-дах, перерабатывающих ~1500 *т* сахарного тростника, целесообразно строить целлюлозные з-ды производительностью ~5 *т* целлюлозы в сутки. Рекомендуется постройка бумажных ф-к, рассчитанных на переработку в сутки ~2 *т* макулатуры, и аналогичных предприятий для переработки тряпья, отходов конопли и джута. При выборе места рекомендуется учитывать обеспеченность их сырьем, хим. реагентами, энергией, водой и возможность спуска отработанных вод без загрязнения водоемов. Приведена спецификация оборудования и технологич. расчеты для предприятий, предназначенных для выработки 2,5 и 10 *т* целлюлозы или бумаги в сутки. А. З.

6П436. **Объективное определение стоимости технологического пара и электроэнергии на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности.** Farrar Glenn D. Equitable allocation of costs for process steam and electric power in pulp and paper mills. «Tappi», 1960, 43, № 7, A233—A238 (англ.).—Описан простой способ выяснения экономичности получения электроэнергии целлюлозно-бумажным комбинатом со стороны или на самом предприятии. А. Попов

6П437. **Завод полуцеллюлозы из соломы «палас».— Новое современное предприятие целлюлозной промышленности РНР.** Hodivoianu V., Moscu V. O nouă unitate modernă a industriei de celuloză din R.P.R.—fabrica de semiceluloză din paie «Palas». «Celul. şi hîrtie», 1960, 9, № 7, 234—236 (рум.)

6П438. **Использование соломы в бумажной промышленности.** Michaud J. Folosirea paielor in industria papetară. «Celul. şi hîrtie», 1960, 9, № 7, 219—221 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.).—Обзор по использованию целлюлозы из соломы в бумажной пром-сти. Приведены способы переработки соломы в волокнистую массу и превращение ее в бумагу, а также технич. и экономич. соображения о возможности использования небеленой и беленой массы из соломы. Из резюме автора

6П439. **Тростник «*Chusquea culeou* E. Desvaux» — сырье для бумаги.** Valente Hilda Mabel. Caña «coligue» (*Chusquea culeou* E. Desvaux). «Notas tecnol. forest.», 1960, № 2, 1—4 (исп.).—Тростник *Chusquea culeou* E. Desvaux достигает высоты в 10 *м* при толщине до 5 *см*; содержит (в %): ~40 альфа-целлюлозы, 24 пентозанов и 19 лигнина; пригоден для произ-ва целлюлозы и получения фурфурола. М. Нагорский

6П440. **Получение целлюлозы из закостренных волокнистых отходов льнозаводов.** Дэрбенцаў Ф. Ф., Шышко А. М., Дэрбенцава Н. А. Атрыманне цэлюлозы з закостраных валакністых адходаў ільнозаводаў. «Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н.», 1960, № 3, 51—60 (белорусск.)

6П441. **Очистка белой древесной массы в центриклинерах.** Дымшиц М. М. «Бум. пром-сть», 1960, № 6, 24—25.—В композицию писчей, цветной и обложечной бумаги для книг и др. входит небеленая сульфитная целлюлоза и белая древесная масса (ДМ). При использовании плохо отсортированной ДМ внешний вид такой бумаги неудовлетворителен. Для улучшения качества ДМ в комбинате осуществлено горячее жидкое дефибрирование с автоматич. регулированием т-ры в 4 (из 6) ваннах дефибреров. После трехступенчатого сортирования получают ДМ следующих показателей: степень помола 74—76 °ШР; разрывная длина 3200—3500 *м*; фракционный состав (в %) первой фракции (грубое волокно, 38,5; четвертой фракции (мелочи) 31,5; число соринок на 1 $м^2$ 900—1000, в том числе костринок 240—260; зольность ~1. Для дополнительной очистки ДМ используют батарею центриклинеров, состоящую из 9 трубок № 623 на первой ступени и 2 трубок № 622 — на второй. Приведены схема произ-ва и сортирования ДМ, схема установки центриклинеров и режим работы центриклинеров. При очистке в центриклинерах сорность и зольность ДМ снижаются более чем в 2 раза, а содержание костры более, чем в 4 раза. Механич. показатели очищ. ДМ на 8—12% выше, чем неочищенной. А. Хованская

6П442. **Изучение реакций углеводной части древесины при сульфитной варке.** Непенин Н. Н., Косилова Е. И. «Тр. Ленингр. лесотехн. акад.», 1960, Вып. 85, 21—30.—Исследовано влияние условий варки на поведение углеводов (У) при сульфитной варке и проведены опыты по выделению углеводсульфоновых к-т из щелока (Щ). Для разделения углеводсульфоновых и альдоновых к-т были применены: 1) катионообменная смола вофатит KS и 2) анионообменная смола марки ЭДЭ-10П. Сульфирование У при сульфитной

варке протекает в процессе всей варки паралельно с сульфонированием лигнина (Л), при 120° варке в Щ обнаружены уже значительные кол-ва S, прочно связанной с У. В принятых условиях варки продукты окисления и сульфирования У составили 5—12% к весу древесины. По ходу варки с увеличением времени и т-ры кол-во производных У непрерывно возрастает; при повышении т-ры от 120 до 150° содержание их в Щ увеличилось с 5 до 9,75%; процент прочно связанной с ними S увеличился с 10 до 13,85% (к органич. в-ву); расход S на сульфирование У возрос с 0,5 до 1,36% к древесине. С течением варки сульфирование Л начинает преобладать над сульфированием У. При изменении состава варочной к-ты образование продуктов окисления и сульфирования У изменяется. С повышением процента CaO в к-те от 0,75 до 1,25% (при равном проценте $SO_2$) кол-во производных У увеличилось с 9 до 11,75% (к весу древесины); содержание S повысилось с 10 до 14,0%; таким образом расход S на сульфирование У возрос примерно в 1,8 раза. С повышением содержания в варочной к-те $SO_2$ от 4 до 10% (при равном проценте CaO) кол-во производных У изменилось от 7,5 до 8,5% (к древесине), расход S на сульфирование их возрос с 0,65 до 0,99% к весу древесины. Сульфирование Л с увеличением содержания в р-ре $SO_2$ изменяется незначительно. На основании результатов разделения углеводсульфоновых и альдоновых к-т высказано предположение, что при помощи ионообменной хроматографии продукты сульфирования и окисления У могут быть разделены и определены количественно. А. Хованская

**6П443. О сульфитной варке вискозной целлюлозы (X). Влияние фурфурола на разложение варочной кислоты при сульфитной варке.** Slávik Ivan. O sulfitovom varení viskózovej celulózy. X. O posobení furfuralu na rozklad varnej kyseliny pri sulfitovej várke. «Chem. zvesti», 1959, 13, № 10, 621—627 (словацк.; рез. русск., нем.).—При исследовании влияния фурфурола (I) на разложение $SO_2$ (II) при нагревании в течение 3,5 час. при 150° в р-рах с буфером (БР) и в р-рах без БР установлено, что в первом случае I очень незначительно ускоряет разложение II, а во втором действие очень значительно и сам он разлагается, образуя продукты темного цвета. На основании соотношения выделившейся S (в виде элементарной S и S из тиосульфатов и политионатов) и образовавшейся $H_2SO_4$, а также на основании элементарного состава темных продуктов конденсации высказано предположение об окислительном действии I на II. При сульфитной варке I действует главным образом в последней стадии, поэтому он является менее вредным, чем восстановители, ускоряющие разложение II и в БР. По этой же причине I не может накапливаться в больших кол-вах. В-ва, способствующие темному окрашиванию сульфитного щелока, могут состоять частично из продуктов конденсации I. Часть IX см. РЖХим, 1960, № 23, 94864. В. Высотская

**6П444. О сульфитной варке вискозной целлюлозы. XI. Скорость разложения варочной кислоты при добавлении глюкозы.** Slávik Ivan. O sulfitovom varení viskózovej celulózy. XI. Časový priebeh rozkladu varnej kyseliny s prísadou glukózy. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 2, 129—136 (словацк.; рез. русск., нем.).—Исследована скорость разложения варочных р-ров с $SO_2$ с добавкой глюкозы при 150° без введения буфера и двух р-ров с введением буфера — NaOH с разным содержанием в р-рах общего содержания $SO_2$. При варке в течение короткого времени в р-рах с буфером и без него при высоком содержании в них $SO_2$, содержание $SO_2$ понижалось, образовывалось большое кол-во $H_2SO_4$, тиосульфатов и элементарной S. В р-рах с буфером при меньшем содержании $SO_2$ в течение опыта автокаталитич. ускорения не наблюдалось. Содержание тиосульфатов в р-рах с буфером было значительно выше, чем в р-рах без буфера. Рассмотрен вопрос зависимости между ускорением разложения р-ра $SO_2$ и образованием тиосульфатов в р-ре, а также кислотностью, возникающей как из присутствующего $SO_2$, так и из-за получающейся $H_2SO_4$. Принятое время стадии доварки вискозной целлюлозы достаточно для ускоренного разложения варочной к-ты. Часть X см. реф. 6П443. Из выводов автора

**6П445. О сульфитной варке вискозной целлюлозы. XII. Зависимость разложения варочной кислоты от температуры.** Slávik Ivan. O sulfitovom varení viskózovej celulózy. XII. Závislosť priebehu rozkladu varnej kyseliny od teploty. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 3, 215—224 (словацк.; рез. русск., нем.).—Исследована скорость разложения р-ров с $SO_2$ с добавками глюкозы, муравьиной к-ты, фурфурола, элементарной серы и тиосульфата в присутствии буфера и без него при 110, 125, 140 и 150°. Нагревание производили в течение 2 час. в запаянных стеклянных трубках. Установлено, что глюкоза и фурфурол при низких т-рах не ускоряют разложение варочной к-ты; при высоких т-рах в течение указанного времени разложение от присутствия глюкозы и фурфурола незначительно. Наоборот муравьиная к-та и тиосульфаты сильно разлагают к-ту и сильнее в р-рах с буфером, чем без него. Действие элементарной S подобно действию тиосульфатов, но значительно слабее, вследствие ее малой поверхности и медленного перехода в р-р в форме тиосульфата. Сделан вывод, что для сульфитной варки присутствие муравьиной к-ты и тиосульфатов в варочном р-ре очень вредно, так как они значительно ускоряют разложение $SO_2$ в условиях начальной варки (низкие т-ры). Наименее вредным из исследуемых в-в является фурфурол. Часть XI см. реф. 6П444. Из резюме автора

**6П446. Гемицеллюлозы в вискозных целлюлозах.** Matsuzaki Kei, Moriya Masao, Sobue Hiroshi. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 2, 334—337, A18 (японск.; рез. англ.).—В 11 образцах вискозных целлюлоз (Ц) было определено содержание в-в неглюкозного строения и уроновая к-та. На основании результатов анализа сделана попытка установить зависимость содержания указанных в-в от условий варки и породы древесины. Элементарные звенья маннозы содержались в незначительном кол-ве в Ц из древесины твердых пород и в значительно бо́льших кол-вах в Ц из хвойных пород древесины, в особенности в американских Ц. Определенной зависимости между содержанием уроновой к-ты, породой древесины и способом варки не наблюдалось. Общее содержание гемицеллюлоз (глюкоманнан + ксилан) находилось в пропорциональной зависимости с содержанием γ-Ц. Гемицеллюлозы вискозной Ц при помощи р-ра Фелинга были разделены на глюкоманнан и ксилан. Приведены сравнительные данные о содержании α-, β- и γ-Ц в сульфитной и сульфатной Ц. Из резюме авторов

**6П447. Усовершенствование скорости реакций варочного процесса в производстве крафт-целлюлозы.** Carroll Charles W. Development of a rate expression for kraft pulping reactions. «Tappi», 1960, 43, № 6, 573—579 (англ.).—Дан исчерпывающий экономич. баланс предположительного процесса произ-ва крафт-целлюлозы. Усовершенствована методика колич. учета снижения конц-ии щелочи в процессе варки, как функции исходной т-ры, времени подъема т-ры, макс. т-ры, исходной конц-ии, соотношения хим. реагентов и древесины, жесткости и выхода крафт-целлюлозы. Ур-ние Аррениуса в расчетах для выражения р-ций варочного процесса было применено при изменении перманганатного числа крафт-целлюлозы в пределах 23—27,5. Показано, что сульфидность в щелоке в процессе варки должна быть достаточной для обеспечения быстроты регулирования хода р-ции процесса.

Подробно описан расчет баланса с приведением экспериментальных и вычисленных данных, характеризующих варочный процесс. М. Белецкая

6П448. **Технология производства целлюлозы марки КН.** Хурумов С. Д. В сб. «Вопр. произ-ва конденсатор. бумаги». М.— Л., Гослесбумиздат, 1959, 110—116.—Для улучшения качества целлюлозы (Ц) марки КН разработан и внедрен в произ-во более прогрессивный технологич. режим варки с принудительной циркуляцией, по которому оборот варочного котла доведен до 6 час. При варке по этому режиму расход активной щелочи ($Na_2O$) составляет 360 *кг/т* Ц, т. е. значительно меньше, чем расходовалось при ранее применяемых режимах; выход Ц с 1 $м^3$ котла 80 *кг*, объем белого и черного щелока составляет 6,23 $м^3$ на 1 *т* Ц. Качеств. показатели Ц, полученной по прогрессивному режиму, значительно лучше, чем по прежним. Кислование Ц в роллах при повышенных т-рах (30—35°) уменьшило зольность Ц до 0,2—0,25%. Приведены температурный график варки Ц марки КН при 6-часовом обороте котла, схема процесса варки Ц из предварительно пропитанной щепы с применением вакуумизации и гидравлич. давления и перечень мероприятий по реконструкции з-да. А. Х.

6П449. **Исследования по получению нейтральной моносульфитной полуцеллюлозы из пшеничной соломы из Добруджи непрерывным способом.** Eşanu F., Herşcu O., Fischgold S. Contribuţii la studiul obţinerii din paie de grîu dobrogene a pastelor semichimice sulfit neutru de sodiu (SNS) în condiţiile fierberii continue. «Celul. şi hîrtie», 1960, **9**, № 7, 225—228 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.).—Непрерывная скоростная варка велась при 160—170° в течение 25—35 мин. В различных опытах исследовано влияние степени сульфитности р-ра от добавки $Na_2SO_3$, гидромодуля и указанных выше т-ры и продолжительности варки на выход, хим. состав и физ.-мех. характеристики целлюлозы, получаемой этим способом. Из резюме авторов

6П450. **Влияние условий гипохлоритной отбелки на свойства сульфатной целлюлозы, полученной из лиственной древесины варкой с предгидролизом.** Smith J. W., Thornburg W. L. The effect of the hypochlorite bleaching variables on prehydrolyzed sulfate hardwood pulp properties. «Tappi», 1960, **43**, № 6, 596—599 (англ.).—Исследовано влияние т-ры, времени, процента активного хлора, исходного pH при гипохлоритной отбелке на свойства (вязкость, растворимость, цвет) лиственной сульфатной целлюлозы (Ц), полученной при варке с предгидролизом. При помощи статистич. обработки полученные результаты представлены в форме ур-ний. Установлено, что исходное pH является наиболее важным фактором при гипохлористой отбелке. Влияние т-ры и процента активного хлора на свойства Ц близки между собой по характеру. Время является переменной величиной, оказывающей значительно меньшее влияние на Ц, чем три вышеперечисленные фактора. Растворимость Ц (небеленой), по-видимому, достигает максимума, когда содержание активной щелочи в варочном р-ре составляет $\sim$19,5%, растворимость Ц мало изменяется в процессе гипохлористой отбелки. М. Белецкая

6П451. **Контрольно-регулирующие приборы в непрерывном производстве гипохлорита.** Bravacos J. G. Instrumentation of continuous hypochlorite manufacture. «Tappi», 1960, **43**, № 8, A173—A174 (англ.).—Непрерывный метод произ-ва гипохлорита (ГХ) натрия или кальция по сравнению со старым периодич. способствует экономии реагентов, получению доброкачественных, сохраняющих постоянный состав в течение длительного времени р-ров, устраняет необходимость создания больших запасов ГХ. Для приготовления ГХ натрия применяется 4%-ный р-р NaOH (контроль по электропроводности р-ра, при помощи электронного прибора, автоматически регулирующего подачу конц. р-ра щелочи). Готовый р-р ГХ содержит 30 *г/л* активного хлора и $\sim$4 *г/л* NaOH. Для контроля расхода хлора применяется измерение окислительно-восстановительного потенциала при помощи милливольтметра от 200 до 800 *мв*. Прибор имеет платиновый и серебряный электроды, помещаемые в трубопровод, по которому подается р-р ГХ. Прибор автоматически управляется вентилем, подающим хлор в р-р NaOH. Запас ГХ не превышает 10-часовой, бак для хранения ГХ имеет прибор для определения уровня жидкости и автоматич. регулирования кол-ва вырабатываемого р-ра ГХ. Аналогично построена система автоматич. управления процессом изготовления р-ров ГХ кальция. А. З.

6П452. **Вопросы хранения отбельных растворов.** Крюкова З. М. В сб. «Вопр. новой технол. в произ-ве сульфитн. целлюлозы». 7. М.— Л., Гослесбумиздат, 1959, 33—43.—Белящие р-ры, полученные по способу, разработанному на кафедре физ. и колл. химии Ленинградского технологич. ин-та, содержат обычно 80% $ClO_2$ и 20% $Cl_2$ (по окислительным эквивалентам) и имеют pH 2. Для решения вопроса о хранении отбельных р-ров изучено влияние pH 2, 3 и 4 на скорость разложения р-ров; определено влияние т-ры (10, 25 и 60°) и исследовано влияние света. Результаты исследования показали, что для отбеливания целлюлозы целесообразно применение свежеприготовленных р-ров, так как наиболее быстрое разложение $ClO_2$ происходит в первые часы после получения р-ра, что приводит к потере активного хлора. Длительное хранение отбельных р-ров без заметных потерь активного хлора возможно при значениях pH меньше 2 и при т-ре ниже 25°. Если для отбелки необходимы р-ры с pH выше 2, то забуферивание при этом следует производить либо перед подачей р-ров на отбелку, либо в самом процессе отбелки. Хранение кислых р-ров с pH $<$ 3 более 2 час. требует защиты от действия света. Поскольку процесс добелки целлюлозы $ClO_2$ длится обычно не более 2 час., его можно проводить, не предпринимая спец. защитных мер от действия света. Д. Горин

6П453. **Технология и оборудование для получения белящих растворов двуокиси хлора и активированного хлората.** Качалов А. И. В сб. «Вопр. новой технол. в произ-ве сульфитн. целлюлозы». 7. М.— Л., Гослесбумиздат, 1959, 3—21.—Приведено описание существующих методов получения белящих р-ров $ClO_2$ [Холста, И. Г. Фарбениндустри, Персон-Анжела, Матиссона, Ражона, Сольвэ, Кестинга и метода И. Е. Флиса и М. К. Быняевой (ЛТИ)] и применяемого оборудования. Указаны свойства $ClO_2$, применяемые антикоррозийные покрытия для реакторов, коммуникаций, прокладок, мембран и т. д. Технологич. рецепт для отбелки целлюлозы активированным хлоратом заключается в отбелке целлюлозы хлорной водой (при 20° в течение 45 мин. при pH 2,2 и конц-ии массы 4%), обработке активированным хлоратом натрия (при 50—55° в течение 5 и 10 час., при pH 1,9—2 и конц-ии массы 4 и 7%) и умеренной добелке гипохлоритом. Приведена подробная методика отбелки целлюлозы, которая позволяет получить белизну (по фотометру) 81—84 и более единиц при вязкости целлюлозы 700—720 *мпуаз* без существенного дооборудования действующих цехов и с небольшими затратами на хим. реагенты. Д. Г.

6П454. **Обзор по вопросам непрерывного изготовления гипохлорита в бумажной промышленности.** Macgugan I. C., Ericson R. S. A review of the continuous production of hypochlorites in the paper industry. «Tappi», 1960, **43**, № 8, A188—A191 (англ.).—Подробно описана система автоматич. регулирования процесса изготовления р-ров гипохлорита натрия и гипохлорита кальция; при изготовлении первого т-ра держится на уровне 30° и при изготовлении второго не должна превышать 40°. Электрометрич. автоматич.

контроль осуществляется датчиком, измеряющим или величину pH, которая изменяется в процессе получения гипохлорита, или величину окислительно-восстановительного потенциала пары «платиновый — серебряный электроды», опущенных в р-р гипохлорита. При автоматич. регулировании непрерывного изготовления отбельных р-ров уменьшается площадь, занимаемая установкой, сокращаются затраты труда, достигается экономия щелочи и хлора, получаются однородные по составу отбельные растворы. А. Закощиков

**6П455. О режимах химического способа получения хлоратов.** Флис И. Е., Быняева М. К., Блоштейн И. И. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 4, 779—788.— На основе термодинамич. расчетов и кинетич. исследований, а также опытов в лабор. и полузаводских условиях показано, что получение хлоратов хим. путем (хлорирование извести) наиболее целесообразно проводить в слабощел. и нейтр. среде при pH 8,5—7 и 35—40°. Разработана технология получения конц. р-ров хлоратов и хлоридов кальция, предназначенных для получения $ClO_2$. Установлено, что при получении хлоратов расход хлора и извести на 1 *кг* хлората кальция составляет соответственно 2,2 и 1,8 *кг*. Получаемые р-ры содержат ~170 *г/л* $Ca(ClO_3)_2$. Потери хлора составляют ≤ 5—7%. Из резюме авторов

**6П456. Экономическое обоснование применения двуокиси хлора.** Блоштейн И. И. В сб. «Вопр. новой технол. в произ-ве сульфитн. целлюлозы». 7. М.— Л., Гослесбумиздат, 1959, 43—48.—Приведена сравнительная оценка методов получения $ClO_2$ и отбелки гипохлоритом и $ClO_2$. Отбелка $ClO_2$ при значительном повышении качества целлюлозы и экономии древесины не увеличивает себестоимости продукции. Д. Горин

**6П457. Об определении содержания воды, удерживаемой целлюлозой.** Рошьер Р. Х. «Научн. тр. Ленингр. лесотехн. акад.», 1960, вып. 91, ч. 1, 21—26.— Определено содержание влаги после 16 час. набухания в воде мелочи неотбеленной бисульфитной целлюлозы (Ц) (садкость 54° ШР) еловой древесины (Д), неотбеленной бисульфитной еловой Ц (измельчение в течение 5 мин. и 15 мин., садкость 13° ШР), отбеленной бисульфитной Ц из еловой Д (время измельчения 5 и 15 мин.; садкость 13,5° ШР); беленой сульфитной Ц из осиновой и березовой Д, (садкость соответственно 14 и 13° ШР, время измельчения — 5 и 15 мин.). Содержание воды (в %): в мелочи 254, в неотбеленной бисульфитной еловой Ц 125, той же Ц после отбелки 116,5, в отбеленной сульфитной Ц из осиновой Д 113, такой же Ц, но из березовой Д 114. Таким образом мелкая фракция бисульфитной Ц, представляющая собой по существу гемицеллюлозу и обладающая значительным кол-вом кислотных групп, отличается наибольшей способностью абсорбировать воду. Сульфитная Ц из хвойной Д поглощает относительно большое кол-во воды в неотбеленном состоянии. После отбелки это свойство ослабевает. А. Х.

**6П458. Теплота смачивания и сорбция водяных паров целлюлозными материалами.** Думанский А. В., Некряч Е. Ф. «Научн. тр. Ленингр. лесотехн. акад.», 1960, вып. 91, ч. 1, 3—10.—Установлена общая количеств. закономерность процесса взаимодействия гидрофильных в-в разной природы с водой, состоящая в постоянстве отношения интегральной теплоты смачивания к кол-ву связанной воды: $q_t/x_c \approx 80$ ($q_t$ — теплота, выделяющаяся при смачивании водой; $x_c$ — кол-во связанной воды). Проверка этого ур-ния на многочисленном эксперим. материале показала полную его применимость к системам, где имеет место образование водородных связей. Из выводов авторов

**6П459. К вопросу о действии ионизирующих излучений на волокна древесной целлюлозы.** Корчемкин Ф. И., Малинский Ю. М., Сухов Г. В. «Научн. тр. Ленингр. лесотехн. акад.», 1960, вып. 91, ч. 1, 101—104.—При облучении на воздухе γ-лучами $Co^{60}$ сульфатной беленой целлюлозы с хорошо сохранившимися наружными слоями вторичных стенок волокон деполимеризуется основная масса целлюлозы и разрушаются наружные слои вторичных стенок волокон, доза 1 Мрентген вызвала незначительные изменения наружных слоев вторичных стенок, доза 5 Мрентген значительно ослабила их; при дозе 10 Мрентген это действие излучения было выражено еще ярче. Из выводов авторов

**6П460. Влияние pH на поглощение железа из растворов препаратов целлюлозы, содержащих карбоксильные группы.** Ярмоленка I. М., Жбанкоў Р. Г., Розенберг А. Я. Уплыў pH на паглынанне железа з раствораў прэпаратамі цэлюлозы, якія зтяшчаюць карбаксільныя групы. «Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н.», 1960, № 3, 25—28 (белорусск.; рез. русск.).—Различные марки технич. целлюлоз (Ц), применяемых для произ-ва искусств. волокна, содержат различные и иногда достаточно высокие кол-ва железа и карбоксильных групп. Ц с наибольшим кол-вом карбоксильных групп содержат наибольшие кол-ва железа, на основании чего сделано предположение, что железо связано в Ц главным образом этими группами. Ц с высоким содержанием окисленных групп и железа и близкие по свойствам к оксицеллюлозам наиболее трудно перерабатываются. Спектральное изучение сорбции железа оксицеллюлозой из р-ров различной кислотности показало, что сорбция протекает активно уже в весьма кислых р-рах (начиная с pH 1,2 и выше). Наибольшие изменения в спектрах продуктов по мере сорбции железа при различных pH наблюдаются в области полос поглощения групп COOH и COO⁻. Сделан вывод, что механизм сорбции железа окисленными Ц в широкой области pH включает взаимодействие катионов железа с карбоксилами. Из резюме авторов

**6П461. О свойствах, способах производства и применении в промышленности карбоксиметилцеллюлозы натрия.** Fischer Béla, Nemes László. A karboximetilcellulóz-nátrium tulajdonságairól, előállításáról és ipari alkalmazhatóságáról. «Magyar kém. lapja», 1960, 15, № 3, 112—116 (англ.).—Приведены физ., хим. и физ.-хим. свойства карбоксиметилцеллюлозы-Na в зависимости от способа произ-ва, степени замещения и качества исходных продуктов, а также общие технологич. принципы ее произ-ва и применения (произ-во моющих средств, мыл; текстильная пром-сть, бурение нефтяных скважин, бумажная пром-сть, керамика, произ-во клеящих в-в, фармацевтич. пром-сть, пищевая пром-сть). Отмечено, что применение ее в пищевой пром-сти во Франции и Австрии запрещено. С. Розенфельд

**6П462. Получение волокнистой диацетилцеллюлозы.** Димов К., Луканов Т., Минкова Р. Проучване върху получаването на влакнеста диацетилцелулоза. «Химия и индустрия» (Бълг.), 1960, 32, № 4, 99—102 (болг.; рез. русск., нем.).—Исследована возможность получения растворимой в ацетоне диацетилцеллюлозы (I) волокнистой структуры. I получали из сульфитной целлюлозы хвойных пород древесины. В полученной I определяли среднюю степень этерификации, среднюю степень полимеризации и растворимость в ацетоне. В условиях проведенных опытов I не отличалась полной растворимостью в ацетоне, вследствие недостаточной гомогенности продуктов в отношении микроструктуры и степени этерификации. Из резюме авторов

**6П463. Работа печей вращающегося и форсуночного типа для сжигания сульфитных щелоков.** Stech J. F. Operation of a rotary and spray burner in parallel. «Canad. Pulp and Paper Ind.», 1960, 13, № 2, 22, 24, 28 (англ.).—По опыту фирмы Rayonier Ltd. (Канада) печи вышеуказанных двух типов одинаково пригодны для регенерации хим. реагентов из сульфитных варочных щелоков и в равной мере обеспечивают получение

необходимого кол-ва варочных к-т с высоким содержанием общей $SO_2$. А. З.

**6П464. Химикотехнологические направления в использовании отработанных варочных щелоков.** W h i t n e y R o y P. Chemical engineering applications in handling spent pulping liquors. «Indian Pulp and Paper», 1960, 15, № 2, 179—182 (англ.).—Обзор по вопросам использования отработанных варочных щелоков, получаемых при различных методах получения целлюлоз. Библ. 9 назв. А. З.

**6П465. Полнее использовать побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства.** В а н ь я н М. Л. «Бум. пром-сть», 1960, № 10, 12—14.—Основным побочным продуктом сульфатно-целлюлозного произ-ва является талловое масло (ТМ). Существующие методы очистки и разделение ТМ с целью его практич. использования не обеспечивают достаточно полного разделения ТМ на компоненты. Метод, основанный на способности мочевины образовывать твердые кристаллич. комплексы с соединениями алифатич. ряда, был применен автором для разделения жирных (ЖК) и смоляных к-т ТМ. Доказана полная целесообразность этого метода для разделения ЖК и смоляных к-т ТМ. Определены условия фракционирования в среде $CH_3OH$, спирта и воды. Найдены оптимальные соотношения ЖК и мочевины в р-ре, обеспечивающие в условиях принятой методики максим. выход, непредельность и степень чистоты фракций. Из выводов автора

**6П466. Новый метод определения целлюлозы в целлюлозных материалах.** A l e x a V., A l e x a M a r i a. O nouă metodă pentru determinarea celulozei in materialele celulozice. «Studies Univ. Babeş — Bolyai. Chem.», 1958, 3, № 4, 197—205 (рум.; рез. русск., франц.).—Для определения применяют $HNO_3$ уд. веса 1,13—1,135. Навеску измельченного материала (1,5—2,5 *г*), содержащего целлюлозу, переносят в колбу Кельдаля, наливают в нее $HNO_3$ и в течение 5—10 мин. нагревают колбу на кипящей водяной бане. После нагревания фильтруют через стеклянный тигель № 2, остаток на фильтре промывают горячей водой. Затем тигель ставят в широкий стакан и заливают 1% NaOH, нагревая до кипения. Продолжительность нагревания — 50 мин. Осадок в фильтре промывают горячей водой до нейтр. р-ции, ставят в стакан, в который добавляют р-р хлорной извести, содержащий ~1% активного хлора, и выдерживают в течение 10 мин. После отсасывания р-ра из тигля при помощи вакуум-насоса, его опять помещают в стакан и заливают 10%-ной HCl, выдерживая 10 мин. Промывают содержимое тигля горячей водой до нейтр. р-ции и сушат до постоянного веса. Метод отличается быстротой; все процессы проводятся в одной колбе, поэтому потери минимальны. Из резюме авторов

**6П467. Новый метод отделения гемицеллюлозы от целлюлозы в среде, не вызывающей деструкции.** V a r d h e i m S. V. En ny metode for isolering av hemicellulose fra cellulose i ikke-degraderende miljö. «Svensk papperstidn.», 1960, 63, № 16, 517—523 (норв.; рез. англ., нем.).—Описан ряд существующих способов нитрации целлюлоз (Ц) и выделения из них гемицеллюлоз и особо подробно метод нитрации, разработанный автором. Относительно жесткую беленую сульфитную Ц обрабатывали в течение 2 час. 98%-ной $HNO_3$, растворенной в 100 *мл* уксусного ангидрида из расчета 20 *мл* указанной смеси на 1 *г* Ц. В процессе нитрования часть материала растворялась в нитрующей смеси, из которой осаждалась водой. Операцию нитрования повторяли. Нерастворившийся при первой нитрации остаток содержал 2,5% N. После второй нитрации нерастворимый остаток содержал 13,4% N. При третьей нитрации в р-р не переходит ничего. Установлено, что две фракции, выделенные методами хроматографии и рентгенографии из р-ров от первого и второго нитрования, являются гемицеллюлозами, нерастворимый остаток оказывается практически освобожденным от них. М. Нагорский

**6П468. Поглощение хлора целлюлозой. Пересмотр стандарта Т 202*m*-45 Tappi.—.** Chlorine consumption of pulp. «Tappi», 1960, 43, № 7, A133—A135 (англ.).—Предлагаемый метод определения хлорного числа является видоизменением известного метода РОЭ. По сравнению с методом, описанным в стандарте Т 202*m*-45, меняется величина сосуда для хлорирования целлюлозы, применяется почти насыщ. р-р $CaCl_2$, предусматривается изменение величины навески анализируемой целлюлозы и величины множителя при расчете результатов анализа. А. З.

**6П469. Быстрый метод определения степени карбоксиметилирования в частично карбоксиметилированных целлюлозах.** G h o s h K. G., R a m a n M. R., D e y A. N., B a l a k r i s h n a K. J. A rapid method for the estimation of the degree of carboxymethylation of partially carboxymethylated cellulose. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 8, B323—B324 (англ.).—Метод основан на определении кол-ва J, выделяющегося из йодад-йодидного р-ра, при обработке им карбоксиметилированных целлюлоз. Предварительно образец обрабатывают в течение 5 мин. дистил. водой и затем 10%-ным р-ром HCl в течение 20 мин.; затем дистил. водой до нейтр. р-ции промывных вод, и сушат при 100—105°. Навеску сухого образца обрабатывают йодат-йодидным р-ром, кол-во выделяющегося йода определяют титрованием р-ром гипосульфита; параллельно проводят слепой опыт. По результатам анализа рассчитывают степень замещения эфира целлюлозы. А. З.

**6П470. Будущее целлюлозной и бумажной промышленности.** W i l s o n A l b e r t W. The future of the pulp and paper industry. «Indian Pulp and Paper», 1960, 15, № 1, 37, 39—40 (англ.).—Потребление бумаги увеличится к 1975 г. более чем в 2 раза против существующего. Запасы хвойной древесины (Д) основного сырья целлюлозно-бумажной пром-сти значительно сократились и все большее использование находит Д лиственных пород и другие виды волокнистого сырья. Сокращение площади лесонасаждений (передача части этой площади под засев хлебных культур, расширение городов, строительство плотин и т. д.) обязывает изыскивать средства по интенсификации роста Д (применение удобрений, гиббереллoвой к-ты). Кратко изложены существующие в настоящее время в США законоположения по использованию лесонасаждений. А. Попов

**6П471. Нанесение покровного слоя. (Обзор и усовершенствования.)** S c h m i d t S. Coating. (Review and developments). «Pulp and Paper Internat.», 1960, 2, № 8, 45—47 (англ.).—При нанесении покровного слоя на бумагу (Б) или картон (К) различают три рабочих операции: подачу покровной краски, нанесение ее на поверхность материала и выравнивание нанесенного покровного материала на поверхности Б или К. Рассмотрены следующие методы нанесения покровного слоя на Б или К: при помощи щеток, валиков, скользящего гибкого шабера, клеильных прессов, воздушного шабера, а также методы сушки Б и К с покровным слоем. Отмечена важность для качества Б процесса сушки Б с покровным слоем. Указаны новые виды связующих и рассмотрены вопросы, связанные с получением однородного продукта. Библ. 8 назв. С. Иванов

**6П472. Обзор методов нанесения покрытий на бумагу.** A s h l e y W a r r e n C. Coatings on review. «Paper, Film and Foil Converter», 1960, 34, № 7, 29—31, 61 (англ.).—В настоящее время для упаковки применяют бумагу (Б) с различными покрытиями (лак, парафин, модафицированный парафин, полиэтилен и другие полимеры, а также фольга, пленки). Рассмотрено нанесение на поверхность Б гибких и эластичных пленок.

В зависимости от типа покрытия и применяемого материала наносят покрытия из неводн. р-ров, в виде водн. эмульсии, в виде суспензии в жидком пластификаторе и в виде горячего расплава. Рассмотрены особенности этих методов покрытия Б. С. Иванов

6П473. **Новый процесс нанесения полиэтиленового раствора на бумагу.** Mullen William. New process applies polyethylene solution to paper. «Paper Trade J.», 1960, 144, № 32, 35 (англ.).—Новый процесс, известный под наименованием «контурного», состоит из растворения полиэтилена (ПЭ) в р-рителе и нанесении этого р-ра на поверхность бумаги или картона. После нанесения на бумагу р-ритель полностью удаляется, а ПЭ остается на поверхности материала в виде однородной пленки. По сравнению с методом нанесения покрытия ПЭ из расплава этот метод обладает следующими преимуществами: отсутствием точечных отверстий, хорошей связью покрытия ПЭ с бумагой, однородностью покрытия, лучшей жиронепроницаемостью и возможностью снижения толщины покровной пленки. С. Иванов

6П474. **Регулирование процессов на бумагоделательной машине.** Traxler Roger L. Process control as related to fourdrinier operations. «Tappi», 1960, 43, № 7, A224—A226 (англ.).—Рассмотрено регулирование процессов бумажного произ-ва, практикуемое на бумажной ф-ке фирмы Scott Paper Co., в частности контроль дозирования волокнистых компонентов, хим. реагентов и использования оборотных вод. Приведены примеры лабор. контроля. Отмечено, что постановка надлежащего контроля способствует повышению качества продукции. С. Иванов

6П475. **Экспериментальное исследование обрывов и надрывов влажного полотна бумаги на бумагоделательной машине.** Mardon J., Meadley C. K., Duchesne J. P., Howe B. I. An experimental investigation of the problem of breaking and tearing of the wet web on the fourdrinier paper machine. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 7, T341—T355 (англ.).—Явление обрыва полотна бумаги (ПБ), происходящее в процессе отделения ПБ от сукна и прохождения его через гауч-вал, пресса и сушильные цилиндры, происходит в результате точечной адгезии между ПБ и поверхностью оборудования и расслоения ПБ. При увеличении угла съема $> 90°$ вероятность точечной адгезии уменьшается. При увеличении угла съема в пределах 120—140° имеет место явление самопрерывающегося обрыва. Приведены методики теоретич. и практич. исследований процесса обрыва и описание приборов для испытания. Теоретич. итоги теорий обрыва и надрыва однозначны с эксперим. данными. А. Соколова

6П476. **Практическое применение испытаний в прессовой части для улучшения работы бумагоделательной машины.** Chinn G. P. The practical application of press testing for improved paper machine performance. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 5, T289—T293 (англ.).—Испытанием влажности бумажного полотна и его абсолютно сухого веса в поперечном направлении машины после гауча, каждого пресса и сушильной части устанавливается эффективность обезвоживания на каждой из этих стадий произ-ва, что дает возможность с максим. эффективностью строить процесс и своевременно предупреждать и устранять помехи, как то неправильная бомбировка прессовых валов, загрязнение прессовых сукон и самих прессовых валов, неправильный прижим валов, ненормальные условия сушки и др. Применение подобного контроля позволяет выпускать однородную бумагу и улучшать ее качества. Такая бумага меньше рвется на машине и при печатании позволяет улучшить работу типографской машины. С. Иванов

6П477. **Изучения процессов удаления воды и распределения влаги на прессовой части бумагоделательной машины, производящей газетную бумагу.** Wahlström B. A long term study of water removal and moisture distribution on a newsprint machine press section. Part 1. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 8, T379—T401 (англ.).—Показано, что процесс удаления воды (В) в прессовой части (ПЧ) бумагоделательной машины с рабочей скоростью 366 *м/мин* для выработки газетной бумаги определяется в основном качеством и износом прессовых сукон (С). После недельной эксплуатации С его толщина уменьшается на 40—30%, ухудшается сжимаемость и впитывающие свойства С, плотность С повышается и процесс обезвоживания замедляется. Сформулирована новая теория прессования, согласно которой на входе в ПЧ удаление В из полотна бумаги (ПБ) в С происходит за счет сжатия, а на выходе из ПЧ происходит передача В из С в ПБ за счет капиллярного действия. Исследована капиллярная микроструктура С и ПБ. Приведена методика исследований. А. Соколова

6П478. **Исследование бумажных масс из смеси сульфатной целлюлозы из соломы и сульфатной еловой целлюлозы.** Iliescu Gh. Cercetări asupra pastelor de hîrtie din amestecuri de culoloză sulfat de paie cu celuloză sulfat de molid. «Celul. şi hîrtie», 1960, 9, № 7, 229—234 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.).—Приведены результаты опытов по исследованию характеристик бумаги, полученной из бумажной массы из смеси соломенной целлюлозы (Ц) и еловой при раздельном их размоле и размолотых вместе. В противоположность поведению смеси сульфатной Ц из тростника и еловой древесины, смесь сульфатной Ц из соломы и еловой древесины отличается бо́льшим механич. сопротивлением, если помол Ц из соломы и еловой древесины производился вместе. При увеличении в смеси соломенной Ц снижается число двойных перегибов и сопротивление разрыву. Из резюме автора

6П479. **Исследование фибриллированных частиц целлюлозы (crill). Часть 1. Суспендированные фибриллы в тонкой фракции бумажной массы.** Steenberg Börje, Sandgren Bertil, Wahren Douglas. Studies on pulp crill. Part 1. Suspended fibrils in paper pulp fines. «Svensk papperstidn.», 1960, 63, № 12, 395—397 (англ.; рез. шведск., нем.).—Установлено, что мелочь — фракция бумажной массы состоит в основном из свободных, очень тонких частиц фибрилл (crill), которые не участвуют в процессе свойлачивания при формовании бумаги. Для более точного микроскопич. исследования элементов фибриллярной структуры волокна бумажной массы рекомендуется следующая методика: некоторое, небольшое кол-во исследуемой, непромытой бумажной массы помещают на предметное стекло и подсушивают без покровного стекла (на воздухе); затем препарат закрывают покровным стеклом и исследуют при помощи фазового контрастного микроскопа. Для морфологич. исследования волокна этот метод подготовки препарата не пригоден. В этом случае необходимо брать массу стандартной влажности, не допуская ее осушивания при помощи фильтровальной бумаги. Даны микрофотоснимки, характеризующие форму и величину частиц тонкой фракции. М. Белецкая

6П480. **Влияние наполнителей на печатные свойства бумаги.** Wultsch F., Schubert K. Ueber die Wirkung von Füllstoffen im Hinblick auf die Bedruckbarkeit von Papieren. «Wochenbl. Papierfabr.», 1960, 88, № 17, 747—750 (нем.).—Печатные свойства бумаги (Б) зависят от гибкости, гладкости, мягкости, впитывающей способности, непрозрачности Б, сопротивления выщипыванию, пылимости, стабильности размеров, смачиваемости и сродства к печатной краске. Рассмотрено значение всех этих свойств Б для различных видов печати. Большое значение имеет нескручивание Б, т. е. способность Б удерживать плоскую форму, прочность, кислотность и электрич. заряд. Эти свойства Б уменьшают кол-ва брака при печатании. Печатные свойства Б оцениваются различными аппаратами, кото-

рые имитируют промышленный печатный процесс. Приведены результаты исследования печатных свойств Б при помощи печатного аппарата ФОГРА с целью выяснения влияния наполнителей на перечисленные выше основные показатели Б, определяющие ее печатные свойства. Сравнение Б лабор. изготовления с 20%-ной зольностью показали, что гладкость Б с каолином и тальком практически одинакова, тогда как гибкость Б с каолином лучше, чем с тальком. Впитывающая способность Б с тальком несколько выше, чем Б с каолином. Проведенные исследования с применением прибора ФОГРА показали, что наполнители и в особенности каолин, улучшают печатные свойства Б. Это улучшение печатных свойств Б возрастает, но не линейно с увеличением содержания наполнителя в Б.

С. Иванов

6П481. **Требования, предъявляемые производством газетной бумаги к качеству целлюлозы.** Sankey C. A. Pulp quality requirements of the newsprint industry. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, **61**, № 5, 103—105. Discuss., 105—106 (англ.).—В комплекс требований в газетной бумаге (ГБ) входят стоимость целлюлозы (Ц), обеспечивающая экономичность произ-ва ГБ; возможность использования Ц в ГБ, изготовляемых на современных скоростных бумагоделательных машинах (БМ); возможность обеспечения ГБ качества, приемлемого для издательств и, наконец, обеспечение требований таможни США, гарантирующих беспошлинный экспорт ГБ в США. ГБ, изготовляемая в Канаде, должна соответствовать качеству «стандартной ГБ», соответствующему требованиям таможни США (содержание древесной массы $\geqslant 70\%$, остальное небеленая сульфатная Ц, допускается частичное использование беленой сульфатной Ц; показатели веса 1 $м^2$ ГБ, зольности, отделки, цвета и размер рулонов). Основные требования издательств-заказчиков: хорошие цвет, белизна, непрозрачность, отсутствие внешних дефектов, хорошее качество поверхности и эти показатели качества Ц должны регулироваться способами, общеизвестными в произ-ве ГБ. Требования к механич. прочности Ц диктуются использованием при произ-ве ГБ высокоскоростных бумагоделательных машин ($\sim$300—600 *м/мин*). Соотношение волокно: вода в массе на сетке таких машин составляет 1 : 200. Сухость бумажного полотна после сетки $\sim$18% и после прессов $\sim$33%. Для произ-ва Ц предпочтительно использование плотных пород древесины, чтобы повысить экономич. эффективность ее применения в произ-ве ГБ.

М. Белецкая

6П482. **Химически обработанные бумаги.** Kóbor Lidia. Vegyileg kezelt papírok. «Csomagolástechnika», 1960, 5, № 2, 35—41 (венг.). Рассмотрены различные виды и методы повышения физ.-мех. и химико-биологич. свойств упаковочных бумаг путем нанесения на ее поверхность покрытий (Al-фольга, парафин, битум, синтетич. смолы и т. д.), придания устойчивости к грибам, насекомым. Описаны машинные способы указанных обработок.

С. Розенфельд

6П483. **Гофрирование бумаги и искусственные водяные знаки.** Máslo Oldřich. Ražení papíru a umělé průsvitky. «Papír a celul.», 1960, **15**, № 6, 128—129 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Описана технология гофрирования бумаги на каландрах для гофрирования и посредством штампов.

Из резюме автора

6П484. **Гигротермические и электрофизические свойства кабельной [поясной бумажной] изоляции.** Коптелов Ю. К., Сорокин А. Ф. «Изв. высш. учебн. заведений. Энергетика», 1960, № 5, 80—89

6П485. **Характеристика бумаги сорта Сэкисю.** Като Сэйдзи. «Ками оёби парупу. J. Japan Paper and Pulp Assoc.», 1960, 11, № 2, 121—124 (японск.)

6П486. **Производство толстого пергамента в Чехословакии.** Федотова М. С. «Бум. пром-сть», 1960, № 10, 27—23.—Приведены описание технологии произ-ва толстого пергамента (200—350 *г/м²*), используемого в текстильной пром-сти для оклейки валиков прядильной машины, и схема раскатных устройств пергаментной машины.

А. Х.

6П487. **Катионные крахмалы в качестве связующих для покровных материалов.** Greif Donald S. Cationic starches as paper coating binders. «Tappi», 1960, **43**, № 3, 254—260 (англ.).—Рассмотрено применение катионных крахмалов (КК) в качестве связующего для покрытий (П) и произведено сравнение со стандартными крахмальными связующими для этих же целей. В лабор. условиях изучены свойства этих П в отношении вязкости, удержания воды, реологич. свойств и сопротивления выщипыванию. Показано, что КК и поверхностноактивные в-ва могут быть использованы для регулирования вязкости покровной краски и что эти покровные материалы могут быть приготовлены пониженной конц-ии, но обладать реологич. свойствами покровной краски с высоким содержанием твердых в-в, принятой при стандартном процессе. КК особенно пригоден для использования в П с более тонким слоем покровного слоя. Отмечены его преимущества для увеличения сопротивления выщипыванию покровного слоя. Приведена рецептура покровных красок с применением КК.

С. Иванов

6П488. **Влияние покрытий из органических веществ, пропитки и поверхностной проклейки на свойства бумаг и картонов.** Lammle S., Miss. Organic coating, impregnating and surface sizing agents' influence on paper and board properties. «World's Paper Trade Rev.», 1960, **154**, № 9, 757—758, 760, 762, 764, 769, 772, 776 (англ.).—Различные высокополимерные в-ва, применяемые для обработки бумаг (Б) и картонов (К), придают им устойчивость к действию масел и жиров, воды и водяных паров, различных кислых и щел. реагентов, улучшают оптич. свойства и прочность Б и К. Перечислены основные в-ва, применяемые для проклейки и покрытия Б и К, и свойства, которые они придают Б и К. Отмечено применение нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы и смешанных эфиров, напр. ацетобутиратов целлюлозы, как наиболее широко используемых для покрытий. Описано применение этилцеллюлозы, поливинилацетата, поливинилхлорида, поливинилформаля. Полистирол мало подходящ для обработки Б, так как он не дает достаточно прочных пленок. Хорошие результаты дает применение акриловых смол и сополимеров бутадиена и акрилонитрила. Полиамидные смолы применяют главным образом в р-рах изопропилового спирта. Особо хорошие результаты дает применение полиамидных и эпоксидных смол. Рассмотрено также применение фенольных, мочевино- и меламиноформальдегидных смол. Растворимые в воде, жидкие меламиновые смолы эмульсионного типа применяются совместно с эмульсиями парафина, с фенолформальдегидными смолами.

А. З.

6П489. **Применение и влияние рольных добавок. Растительные камеди типа манногалактана.** Wultsch F., Schubert K. Application and effect of beater additives. With special reference to vegetable mucilages of the mannogalactan type. «Paper-Maker (Engl.)», 1960, **139**, № 4, 50, 52—55 (англ.).—Приведены результаты исследования клея Дайколл, применяемого в качестве рольной добавки при размоле. Клей Дайколл представляет собой манногалактан (МГ), получаемый из растений семейства бобовых, напр. *Robinia pseudacacia* L. МГ, получаемый из растительной камеди, бывает в двух модификациях: нерастворимый в холодной воде, но растворимый при нагреве до 90° и переходящий в гель при охлаждении р-ра < 50°, и растворимый в холодной воде. В Европе применяют второй вид МГ. Опыты проводили с применением обоих видов МГ при размоле сульфитной беленой целлюлозы, при этом МГ вводили в бумажную массу до и после размола. Уста-

новлено, что оптимальные результаты достигнуты при применении 1% МГ от веса волокна; дальнейшее увеличение кол-ва МГ неэффективно. Было обнаружено, что при введении МГ после размола степень помола массы повышается, а при введении МГ до размола степень помола массы по ШР понижается. Этот результат объясняется тем, что введение гидрофильного в-ва, повышающего пластичность и гибкость волокон, увеличивает их сопротивление при размоле, вследствие чего действие размалывающей гарнитуры снижается. Повышение же жирности массы при введении МГ после размола объясняется повышением сопротивления волокон обезвоживанию за счет закрытия пор гидрофильным в-вом МГ. Добавка МГ значительно повышает прочность бумаги (Б) на разрыв особенно в начальных областях размола и позволяет достичь той же прочности при меньшем времени размола примерно на 30%. Несмотря на некоторое снижение степени помола по ШР, прочность Б увеличивается больше, если МГ дается до размола. Лабор. опыты, проведенные на мельнице Иокро, были повторены на лабор. установке непрерывного действия, состоящей из лабор. ролла Эшер-Висс, работающей по схеме с циркуляцией на бассейн и с последующим домолом массы в мельнице Штреккера. Эта установка по своему действию приближается к полузаводской и ее работа соответствует промышленной установке. Опыты размола массы на этой установке с добавкой перед размолом МГ показали, что степень помола массы почти не изменяется или имеет небольшую тенденцию к снижению по сравнению с размолом массы без добавки МГ. Разрывная длина Б при этом повысилась на 7—25%, а сопротивление продавливанию повысилось больше. Сделан вывод, что применение МГ может дать значительную экономию энергии при размоле бумажной массы. С. Иванов

6П490. **Манногалактановые камеди и камедь *Gleditsia amorphoides*.** Riqué Thomás. Las gomas galactomananos y la goma de espina corona en la industria papelera. «Folletos tecn. forest.», 1960, № 4, 16 p., il. (исп.).—Приведено описание ряда растений сем. бобовых, в частности *Gleditsia amorphoides*, из семян которых добываются манногалактановые камеди, используемые для проклейки бумаги (Б). Камедь *G. amorphoides* состоит из 30% галактозы и 60% маннозы. Эта камедь при введении в бумажную массу в кол-ве 0,5% снижает время размола на 20%. При обработке волокнистого материала р-рами камеди при малых pH или в нейтр. средах получается хорошо проклеенная Б. При такой же обработке при высоких pH получается темноокрашенная Б. С увеличением кол-ва этой камеди в Б увеличиваются и улучшаются механич. свойства Б. Действие данной камеди на свойства Б сходно с действием применяемых в бумажном произ-ве камедей из семян *Ceratonia siliqua* или *Cyamopsis tatragonaloba*. М. Нагорский

6П491. **Влияние кислорода воздуха на вязкость растительной камеди *Abelmoschus manihot* Medic.** Inokawa Saburo, Goto Ryozo, Fujimoto Einosuke. «Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 4, 678, A47 (японск.; рез. англ.).—При нагревании или длительном хранении указанной камеди наблюдается заметное уменьшение ее вязкости и она становится непригодной для произ-ва японской бумаги. Спец. опытами с нагреванием камеди, освобожденной от кислорода в глубоком вакууме, установлено, что быстрое падение вязкости камеди зависит от присутствия в ней кислорода. Из резюме авторов

6П492. **Клеи для производства гофрированного картона.** Michalik Karel. Lepidla pro výrobu vlnité lepenky. «Papír a celul.», 1960, 15, № 9, 202—205 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Рассмотрены требования, предъявляемые к клеям, и указаны способы измерения их вязкости. Д. Г.

6П493. **О проблеме анализа клеящих веществ.** Murphy Charles. Adhesive problem analysis. «Tappi», 1960, 43, № 3, A164—A165 (англ.).—Отмечается, что поставщики клеящих в-в (КВ) для того, чтобы рекомендовать наиболее подходящее для каждого конкретного случая КВ, должны располагать по возможности полной характеристикой бумажной ф-ки и требованиями, предъявляемыми ею к КВ. А. Попов

6П494. **Базальты для целлюлозно-бумажной промышленности.** Ацагорцян З. А. «Бум. пром-сть», 1960, № 10, 14—16.—Приведены петрографич. характеристика, хим. состав и физ.-мех. свойства отдельных пород базальтов Армении. Отмечено, что утвержденных технич. условий на базальт для размалывающей гарнитуры до сих пор нет. Приведен ряд показателей физ.-мех. свойств каменной породы для размалывающей гарнитуры, которые могли бы быть приняты за основу для технич. условий на базальт. Отмечено, что эти показатели нуждаются в уточнении путем технологич. испытаний в производственных условиях размалывающей гарнитуры из базальтов с различными показателями истираемости. А. Х.

6П495. **Новое в технологии отделки картона.** Хлыстов П. И., Шаренков В. В. «Бум. пром-сть», 1960, № 6, 25—26.—Существующий способ отделки картона (К) нерационален. Проведены с положительными результатами опытные сушки К в роликовой сушилке СУР-4, предназначаемой для сушки фанерного шпона. Приведены технологич. схема произ-ва с применением сушилки СУР-4, схема последней и их описание. Циркуляция воздуха в сушилке поперечная. Во время сушки К продвигается между двумя вращающимися валиками, нагревающимися до 130—140°, и поэтому К не коробится. Производительность сушилки СУР-4 можно варьировать в широких пределах за счет изменения скорости и т-ры, поэтому ее можно применять для сушки всех видов листового К, в том числе и матричного. При сушке К в указанной сушилке резко улучшается качество выпускаемой продукции, снижается кол-во оборотных отходов, повышается производительность труда. А. Х.

6П496. **Современное производство твердых картонов. Часть I.** Anglik Wiesław. Nowoczesna produkcja tektur twardych. Cz. I. «Przegl. papiern.», 1960, 16, № 6, 168—176 (польск.; рез. русск., англ.).—Приведены схемы и фото современных папмашин и прессов, принципы работы самосъемочных папмашин с автоматич. резкой картона на форматном валике и автоматич. съемом листов. Рассмотрено оборудование для резки мокрых листов на малые форматы, принципы работы вальцевых и листовых прессов непрерывного действия и способ их соединения с папмашиной при помощи приемочной площадки. Из резюме автора

6П497. **Использование способа офсетной печати с рулона при запечатывании картона.** Snyder Clark. Web-offset application to board printing. «Tappi», 1960, 43, № 4, A162 (англ.).—При скорости печатной машины 365,75 *м/мин*, при указанном способе возможно получение 30 000 оттисков в час. Печатная машина имеет счетчик-разметчик оттисков и приспособления для разрезки и сгибания картона (К). Печать можно наносить с одной или двух сторон К по желанию. При запечатывании мягкого пористого К можно использовать любое кол-во красок без опасности получения отмарки при резании или перемотке К. При сильно каландрированных К или К с бумажным поверхностным покрытием имеются некоторые затруднения по быстрому закреплению краски. Описаны мероприятия, исключающие эти затруднения. Описанный способ не пригоден для запечатывания гофрированного К. М. Белецкая

6П498. **Пути снижения потерь.** Lawler C. B. Waste improvements through engineering. «Tappi», 1960, 43, № 3, A213—A218 (англ.).—На основании опыта фирмы Union Bag-Campa Paper Co., изготовляющей ящики из гофрированного картона, сообщается, что для эффективного снижения потерь необходимы: систематич. технико-экономич. изучение произ-ва, предупредительный ремонт оборудования, обучение рабочих, контроль качества продукции, пневматич. удаление отходов, спец. обследование отдельных участков произ-ва; наиболее тщательная регулировка и постоянное наблюдение за работой гофрировальной машины. Приведен пример определения потерь на отдельных стадиях производства. А. Попов

6П499. **Зависимость между свойствами волокна, волокнистых суспензий и свойствами строительного волокнистого картона.** Jones Edward J. The relation of fiber and pulp properties to the properties of structural fiberboard products. «Tappi», 1960, 43, № 6, 600—602 (англ.).—Обзор работ по исследованию и оценке свойств целлюлозного волокна (механич. прочность, гибкость, сопротивление обезвоживанию, внешняя поверхность, степень набухания и прочность связей). Определена степень влияния этих показателей волокна на свойства строительного волокнистого картона. Библ. 13 назв. М. Белецкая

6П500. **Сопоставление свойств плит из древесного волокна, стружек и многослойная фанера.** Lundgren S. Åke. Fiberskivor, spånskivor och plywoodskivor jämförelser. «Svensk papperstidn.», 1960, 63, № 16, 510—516 (шведск.; рез. англ., нем.).—Анализируется сопротивление вышеуказанных материалов изгибу в связи с толщиной, их механич. прочность, набухаемость в воде и во влажном воздухе, доступность механич. обработке и сохранение поверхности при эксплуатации. Приведены показатели прочности на разрыв, модуля эластичности, сопротивления изгибу и данные о влиянии влажности на физ.-мех. свойства этих материалов. Сделан вывод, что эксплуатационные свойства всех рассматриваемых материалов очень различны, выбор их для строительства определяется требованиями, предъявляемыми условиями эксплуатации. При выборе материалов немаловажную роль играет их стоимость. М. Нагорский

6П501. **Биостойкость древесно-волокнистых и древесно-стружечных плит.** Панфилова А. Л. В сб. «Вопр. применения дерева и пласт. масс в стр-ве». М., Госстройиздат, 1960, 119—135.—Приведены результаты исследования поражаемости грибами твердых древесно-волокнистых и древесно-стружечных плит, не содержащих антисептиков и содержащих их, биостойкость тех и других, а также результаты воздействия влаги и т-ры на указанные плиты. Полученные результаты показывают, что древесина плит разного вида и объемного веса без введения антисептиков разрушается. Биостойкость древесно-волокнистых и древесно-стружечных плит может быть обеспечена введением антисептика в процессе их приготовления в массу или добавкой антисептика в смолы, применяемые в качестве связующего. Из резюме автора

6П502. **Производство древесностружечных плит и их применение в гражданском строительстве.** Джеломанова З. К., Масленникова В. З., Терехов В. С. В сб. «Строит. материалы и конструкции». Сталино, 1959, 29—30.—Приведено описание двух разработанных промышленных методов. По первому методу древесные отходы (стружки или опилки) предварительно обрабатывают р-ром к-ты с последующим введением 3—5% синтетич. смол. По второму методу (получение бессмольных плит) древесные отходы обрабатывают подкисленным р-ром фенола с последующим введением 0.5% извести. Горячее прессование производят при 130—140° и уд. давл. 70—80 *кг/см²*. Вследствие ряда недостатков технологии горячего прессования разработана технология произ-ва плит холодным прессованием с последующей термообработкой при 130—140° в течение 3—4 час. Д. Г.

6П503. **Испытание древесно-стружечных плит в исследовательских и производственных лабораториях.** Neußer Herbert. Spanplattenprüfung in Versuchsanstalt und Betriebslaboratorium. «Materialprüfung», 1960, 2, № 8, 295—300 (нем.; рез. англ., франц.).—Контроль и испытание качества в произ-ве древесно-стружечных плит являются совершенно необходимыми, в отличие от изготовления изделий из природной древесины, где для определения качества достаточно внешнего осмотра. Перечислены методы испытания плит в заводских лабораториях и при более подробном их изучении в спец. исследовательских учреждениях. Приведено краткое описание методов. А. З.

6П504. **Технология производства плит из льняной костры.** Swiderski Józef. Zur Technologie der Flachsspanplatten-Erzeugung. «Holz Roh- und Werkstoff», 1960, 18, № 7, 242—250 (нем.; рез. англ.).—При строительстве в Польше з-да по произ-ву плит из льняной костры (ЛКП) была принята технология бельгийского способа «Linex-Verkor». Приведена технологич. схема произ-ва и краткое ее описание. Льняные стебли очищают от посторонних примесей, подвергают декортикации и отделяют костру от волокон. Волокно используют в произ-ве целлюлозы для бумаги. Костру дробят и перерабатывают на плиты с применением ~7% от веса сухих плит мочевиноформальдегидной смолы. Смолу применяют в виде 60% р-ра, с добавлением отверждающих добавок. Приведены сравнительные данные по произ-ву ЛКП и древесно-стружечных плит (ДСП). При произ-ве ЛКП отпадает необходимость механич. измельчения на рубительных машинах, сырье имеет малую (11—14%) и равномерную влажность (в отличие от 30—50%-ной влажности древесины). Влажность льняной костры при переработке должна быть постоянной и колебания допустимы не более, чем на 0,5%, в связи с чем необходимо кондиционирование многодневного запаса. Давление при предварительном прессовании ЛКП вдвое выше, чем при выработке ДСП и составляет 20 *кг/см²*. ЛКП более тверды, чем ДСП. Мощность пресса для ЛКП должна быть большей, чем для ДСП. Приведены данные о качестве плит, вырабатываемых из льняной костры, их формате, расходе клея, тепла, электроэнергии, рабочей силы. А. Закощиков

6П505. **Производство жестких древесно-волокнистых плит с применением плиофена.** Kühr H. Plyophene in der Hartfaserplatten-Industrie. «Beckacite-Nachr.», 1960, 19, № 1, 9—11 (нем.).—Кратко описаны мокрый, сухой и полусухой способы произ-ва древесноволокнистых плит (ДВП) и рекомендованы для указанных способов следующие водные фенольные смолы соответственно марок «Плиофен» 6502, 6500 и 6503. Указана степень разбавления композиции водой, соотношение смолы и сухого волокна, кол-ва добавляемой в композицию парафиновой эмульсии (для снижения водопоглощения ДВП), содержания влаги и т. д., а также режим прессования ДВП (т-ра, давление и продолжительность). ДВП, получаемые по мокрому или полусухому способу, имеют гладкую поверхность только с одной стороны, так как прессование их для лучшего удаления воды производят на сетке. И. Беркович

6П506. **Контрольно-измерительные приборы в целлюлозно-бумажной промышленности.** Сурута Тору. «Кэйрё канри, J. Instrum. Control. Assoc., Japan», 1959, 8, № 6, 4—5 (японск.)

6П507. **Новый регистрирующий прибор для измерения веса 1 *м²* бумаги и толщины бумажной ленты.** Schnabl Willy, Soldner Franz. Un nou aparat inregistrator pentru măsurarea gramajului şi a grosimii

benzii de hîrtie. «Celul. şi hîrtie», 1960, 9, № 6, 196—199 (рум.).—Для определения веса 1 $м^2$ бумаги предложен новый радиоактивный метод. Приведено описание прибора, дана его схема, система техники безопасности при работе с радиоактивными изотопами. Описаны различные узлы этого прибора. В качестве радиоактивных изотопов применяют $Tl^{204}$ и $Sr^{90}$. Этим прибором можно определять вес листов в пределах 50—5000 $г/м^2$. Прибор пригоден в бумажной пром-сти, для измерения пленок тканей и других ленточных изделий.
Ф. Нарина

6П508. **Новый аппарат для непрерывной варки.** Carlsmith L. Allan, Rasch Royal H., Dhus Elmer F. New continuous digester. «Pulp and Paper», 1959, 33, № 9, 77—85 (англ.).—Описан варочный аппарат (ВА), работающий на предприятии Hammermill Paper Co., и спец. сконструированные механизмы для подачи в нижнюю часть ВА замоченной в щелоке (Щ) щепы и выдувки свареной массы из верхней части ВА в циклон. Подача Щ осуществлена таким образом, что он может двигаться или параллельно ходу щепы или против него; скорость подачи Щ может быть выше или ниже скорости движения щепы. ВА рассчитан на суточный выпуск 125 *т* абс. сухой беленой нейтр. сульфитной (на Na-основании) полуцеллюлозы; вся остальная аппаратура рассчитана на суточное произ-во 250 *т* с учетом того, что при повышении т-ры варки ее продолжительность (в настоящее время 150 мин.) может быть сокращена. ВА рассчитан на давл. 17,5 $кг/см^2$. Полуцеллюлоза используется для произ-ва высших сортов бумаги. Приведены схемы и фотоустановки.
А. Попов

6П509. **Опытная полузаводская установка для получения отбельных растворов двуокиси хлора и ее освоение.** Потравнова Р. Ф. В сб. «Вопр. новой технол. в произ-ве сульфитн. целлюлозы». 7. М.— Л., Гослесбумиздат, 1959, 29—33.—Приведена схема опытной установки, построенной на Приозерском з-де для получения белящих р-ров двуокиси хлора и отбелки целлюлозы; указана технология и оборудование для проведения процессов.
Д. Г.

6П510. **Первоначальное дефибрирование целлюлоз с высоким выходом и полуцеллюлоз.** Keyes J. F. Primary defibering of high yield and semichemical pulps. «Tappi», 1960, 43, № 6, A178—A180 (англ.).—Для дефибрирования применен дефибратор (Д) IMPCO Solvo вертикального типа с винтовой перфорированной мешалкой на вертикальной оси мотора. После ряда испытаний и изменений величины отверстий в винтовых полостях мешалки и числа оборотов мотора установлен оптимальный режим работы Д. Использование Д обеспечивает снижение расхода энергии, улучшает качество целлюлозы и в эксплуатации выгоднее обычных дисковых рафинеров.
А. З.

6П511. **Уравнение прогиба при неравномерной нагрузке.** Gardiner D. M. Deflection equation for non uniform loadings. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 7, T356—T357 (англ.).—При стандартном методе расчета прогиба вала с целью выбора нужной бомбировки не учитывается скалывающее (срезывающее) усилие, действующее на прогиб вала, что может дать ошибку в определении прогиба до 10%. Дано ур-ние для расчета прогиба вала, учитывающее скалывающее усилие.
С. Иванов

6П512. **Применение дискового рафинера Мида для размола небеленой крафт-целлюлозы.** Mahoney W. A. The adaptation of the mead disc refiner on unbleached Kraft pulp. «Canad. Pulp and Paper Ind.», 1960, 13, № 7, 22, 24, 26, 30—32 (англ.).—Дисковый рафинер Мида (ДР) был использован для лабор. размола небеленой крафт-целлюлозы взамен ролла Валлея с целью ускорения анализа целлюлозы (Ц) и выявления воспроизводимости и точности результатов. Описаны усовершенствования ДР Мида с целью лучшего приспособления для исследования свойств прочности Ц и ее размалываемости. На основании сравнительных испытаний ДР и ролла Валлея сделано заключение, что ДР Мида пригоден для оценки Ц и даже имеет преимущества перед другими лабор. размалывающими аппаратами: он требует в два раза меньше времени для проведения размола, чем ролл Валлея и дает результаты лучшей воспроизводимости.
С. Иванов

6П513. **Критерии оценки работы дисковых мельниц.** Nierychlewski T., Pustelnik Cz. Badania nad ustaleniem kryteriów oceny pracy młynów tarczowych. «Przegl. papiern.», 1960, 16, № 7, 193—198 (польск.; рез. русск., англ.).—Исследовано влияние конц-ии размалываемого сырья и расстояния между дисками мельницы на качество получаемой массы и на уд. расход энергии. В дисковой мельнице Спроут-Уолдрон с дисками диам. 300 *мм* размалывали березовую полуцеллюлозу, полученную нейтр. сульфитным способом с выходом 70%. Расстояние между дисками изменяли в пределах 0,4—0,8 *мм*, производительность мельницы 9,0; 14,5 и 27 *кг/час*, конц-ия водн. суспензии целлюлозы — 3,5 и 7%. Для полуцеллюлозы в неразмолотом состоянии замечено увеличение сопротивления разрыву, продавливанию, а сопротивление раздиру уменьшается с увеличением конц-ии волокнистой суспензии и пропускной способности мельницы. Установлено, что механич. свойства полуцеллюлозы и расход энергии на размол не являются единственными критериями для установления параметров работы мельницы. Состав отдельных волокнистых фракций размалываемого сырья, определяемый ситовым анализом, имеет также очень большое значение. Процесс размола надо регулировать таким образом, чтобы получить продукт, содержащий самое малое кол-во фракции, которая проходит через сито с 6400 отверстиями на 1 $см^2$ и «крупной» фракции, остающейся на сите с величиной щелей 0,3 *мм*.
Из резюме авторов

6П514. **Повышение производительности сушильных цилиндров бумагоделательной машины применением двухстороннего воздухоотвода.**—«Цзаочжи гунъе, Zaozhi gongye», 1960, № 1, 9 (кит.).—Введена дополнительная установка вытяжной вентиляции к сушильному цилиндру, позволяющая полностью выводить пар, возникающий при подогреве влажной бумаги, усовершенствован колпак цилиндра. Этими мероприятиями повышена производительность сушильных цилиндров от 48 $кг/м^2/час$ до 69,5 $кг/м^2/час$. Сопоставлены условия произ-ва бумаги до и после отмеченных реконструкций. Отмечены преимущества двустороннего воздухоотвода.
По резюме

6П515. **Сукно сушильного цилиндра бумагоделательной машины.** Одзава Масао. «Сэйси когё, J. Pulp and Paper Ind.», 1960, 9, № 3, 234—237 (японск.)

6П516. **Регулирование скорости приводов на бумажной фабрике.** Maccallum I. M. M. Speed control of drives in the papermill. «Paper Technol.». 1960, 1, № 3, 278—285. Discuss., 286—287 (англ.).—Обсуждены причины колебаний в скорости привода, наиболее часто применяемой теперь системы Вард-Леонарда. Основные причины этих колебаний заключаются в изменениях нагрузки, т-ры и в условиях снабжения энергией. Обсуждена основная идея регулирования скорости привода по системе замкнутой контура, а также детально описана типовая система регулирования скорости привода, использующая средства электроники. Описано применение системы регулирования с использованием замкнутого контура для привода суперкаландра и продольно-резательного станка с применением высокоусиливающих возбудителей. Приведены электрич. схемы приводов.
С. Иванов

6П517. **Практический подход к проектированию каландра.** Perkins Joseph E. A practical approach to

open side calender design. «Tappi», 1960, 43, № 7, A241—A242 (англ.)

**6П518. Определение сопротивления бумаги двойным перегибам при помощи аппарата Брехта-Веспа.** Krawiec Irena, Nierychlewski Tadeusz, Winczakiewicz Andrzej. Próby oznacza nia odporności papieru na podwójne zginanie za pomocą aparatu Brechta-Wespa. «Przegl. papiern.», 1960, 16, № 8, 231—234 (польск.; рез. русск., англ.).—Определено сопротивление излому (число двойных перегибов) различных бумаг, еловой сульфитной беленой и сосновой сульфатной небеленой целлюлоз на приборе Брехта-Веспа, сконструированном в целлюлозно-бумажном ин-те ПНР. Сопротивление излому ($F$) выражается ф-лой: $F = (P_r/P_0) \cdot 100$, где $P_r$ — сопротивление бумаги на разрыв после совершения определенного числа двойных перегибов; $P_0$ — начальное сопротивление бумаги на разрыв. По сравнению с прибором Шоппера и Кёлер-Молина сконструированный прибор дает более точные результаты, требует меньшей затраты времени и определения на нем легко выполнимы.

Из резюме авторов

**6П519. Степень белизны, точность и время.** Steaius Ake S. son, Van den Akker J. A. Brightness, precision and time. «Tappi», 1960, 43, № 6, A153—A154 (англ.).—Подтверждается большая точность определений степени белизны бумаги и картона при помощи рефлектометра системы Цейсс-Елрефо, распространенного в скандинавских странах, по сравнению с результатами определения по прибору General Electric (GE), применяемого в стандартном методе Tappi. На определение по рефлектометру Цейсс-Елрефо требуется меньше времени. Отмечается возможность внесения изменений в стандартный метод «Tappi» с заменой прибора «GE» более совершенным системы Цейсс-Елрефо.

М. Белецкая

**6П520. Сопротивление бумаги и бумажного картона разрыву при растяжении. Пересмотр метода Tappi T 404 *m*-50.**— Tensile breaking strength of paper and paperboard. Proposed revision of Tappi method T 404 *m*-50. «Tappi», 1960, 43, № 6, A137—A138 (англ.).—При пересмотре данного метода предусматривается замена требований по скорости нагрузки при испытании различных сортов бумаги. Приведено описание метода и прибора для определения сопротивления бумаги и бумажного картона разрыву при растяжении, с указанием ряда необходимых его уточнений. М. Белецкая

**6П521. Испытание абразивных свойств пигментов и наполнителей для бумаги.** Fraik R. D., Schmutz F. C. A proposed test for abrasiveness of pigments and paper fillers. «Tappi», 1960, 43, № 7, A230—A233 (англ.).—Износ сеток бумагоделательных машин, печатных форм, ножей резательных станков и др. обусловливается в основном абразивным действием минер. наполнителей бумаги. Для изучения износа оборудования в результате абразивного трения предложен метод и прибор для определения абразивных свойств минер. наполнителей. Принцип метода заключается в определении потерь в весе металлич. образца от абразивного трения, выполняемого в стандартных условиях. Металлич. образец в форме плоского кольца закрепляют в аппарате и подвергают вращению. К нему с определенным давлением прижимается кусок металла, покрытый сукном. Трение поверхности сукна о металлич. кольцо производится в присутствии суспензии минер. наполнителя, циркулирующей в аппарате при помощи циркуляционного насоса. Для испытания применяют металлич. образцы из разного металла: латуни, меди и стали. Приведены результаты испытания на абразивное трение 6 различных образцов наполнителей: каолина, талька, карбоната кальция и двуокиси титана, а также данные о влиянии некоторых факторов на абразивный износ оборудования, включая действие сернокислого глинозема. Отмечено, что предложенная конструкция прибора требует еще доработки и стандартизации, но она является полезной.

С. Иванов

**6П522. Измерение поверхностного натяжения и удлинения поверхностных пленок.** Davidson P. B. A measure of surface tension and surface film elongation. «Tappi», 1960, 43, № 7, 665—667 (англ.).—Применение прибора Instron-tester позволило измерять не только поверхностное натяжение клея (К), но и эластичность поверхностных пленок, образуемых животными К. По форме кривых можно судить о пригодности данного К для использования при проклейке бумаг. На форму кривых оказывает влияние присутствие продуктов распада, солей ($ZnCl_2$), добавляемых в качестве антисептиков и антивспенивателей. Предлагаемые методы исследования клеев не заменяют, а только дополняют обычные методы определения прочности геля и вязкости. Испытания проводятся на 2,0; 5,0 и 7% р-рах животных клеев. А. З.

**6П523. Методы испытания картона.** Аоки Мацудзо. «Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind.», 1959, 13, № 11, 776—782 (японск.).—Обзор. Библ. 54 назв. Д. Г.

**6П524. Контроль за качеством среднего слоя гофры и наружного слоя картона в процессе производства и методы испытания готовой продукции.** Illing Peter A. Mill testing of corrugating medium and liner for the fabrication and end usage. «Tappi», 1960, 43, № 7, A162—A163 (англ.)

**6П525. Абсорбция воды бумажным картоном. Новый предлагаемый метод T 492 *sm*.**— Water absorption of paperboard. New suggested method T 492 *sm*. «Tappi», 1960, 43, № 6, A136—A137 (англ.).—Описан метод, рекомендуемый для определения способности неклееного и слабоклееного картона (К) абсорбировать воду и для предварительного установления способности К к склеиванию. Метод пригоден для испытания К толщиной 0,2 *мм* и более. М. Белецкая

---

**6П526. Способ производства пригодной для получения вискозного волокна маловязкой предварительно гидролизованной сульфатной целлюлозы с высоким содержанием альфа-целлюлозы.** Gajdoš Ján, Kottler Vojtech, Križan Vojtech, Hurtík Emil, Janšák Milan. Zpôsob výroby nízkoviskóznej predhydrolyzovanej sulfátovej buničiny o vysokom obsahu alfacelulózy vhodnej pre prípravu viskózy. Чехосл. пат. 92573, 15.11.59.—Запатентованный способ [без предварительного созревания щел. целлюлозы (Ц)] характерен тем, что предварительно гидролизованную Ц с высоким содержанием α-Ц с вязкостью 10—40 *спуаз* деполимеризуют путем прибавления активного хлора в кол-ве превышающем обычную потребность Ц в хлоре в стадиях предварительной отбелки до вязкости ниже 10 *спуаз*, которая в дальнейшей отбелке доводится до 5—7 *спуаз*, содержание α-Ц должно быть равно 92—95%; отбеленная активная Ц пригодна для переработки сухим или мокрым одностадийным способом в вискозное волокно. Физ.-мех. свойства при такой обработке вискозного волокна улучшаются. Пример. Буковую щепу предварительно гидролизуют водой с гидромодулем 1 : 3,5. Продолжительность варки 120 + + 20 мин. Максим. т-ра доваривания с варочным р-ром ($NaOH$ и $Na_2S$) при гидромодуле 1 : 3,5 173° и избытком щелочи в 19% $Na_2O$ на 1 *кг* сухого остатка, продолжительность варки 120 + 180 мин., максим. т-ра 167°, гидромодуль 1 : 3,4. Вязкость сваренной Ц 33 *спуаз* и число Кюнга 1,6. Необходимыми условиями хлорирования (4%-ная конц-ия, 300% активного хлора по числу Кюнга, конц-ия образовавшейся $HCl$ = = 0,3 *г/л*) является кол-во активного хлора, значительно превышающее емкость Ц, и щел. экстракция (напр., 0,7% $NaOH$ на сухой остаток, продолжительность 2 часа при 80°). В этих условиях получается

предварительно отбеленная Ц с вязкостью 10 *спуаз*, которая при умеренной двухстадийной гипохлоритной отбелке pH 9—10 (кол-во активного хлора в обеих стадиях 35% по числу Кюнга) доводится до 6,5 *спуаз*, содержание α-Ц 95% и белизна 80% по пластинке MgP. Отбеленная Ц частично отжатая от воды пригодна для переработки в одну стадию в вискозу. Ф. Нарина

**6П527. Получение производных карбоксиалкилцеллюлозы.** Leonard Richard A., Reasor George A. Preparation of carboxyalkyl cellulose derivatives. [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2912431, 10.11.59.—Патентуется способ одновременной отбелки, уменьшения вязкости и уплотнения производных карбоксиалкилцеллюлозы, напр. Na-карбоксиметилцеллюлозы (I). К рыхлой волокнистой массе, содержащей карбоксиалкилцеллюлозу, увлажненной спиртом и водой (отношение воды и спирта таковы, что после высушивания масса превращается в обычный рыхлый волокнистый продукт), прибавляют при размешивании белящий и понижающий вязкость агент — щел., щел.-зем. или $NH_4$-гипогалоид, перекись или перйодат; в массу при размешивании вводят распыленный ток водн. жидкости (в качестве уплотняющей жидкости) в кол-ве достаточном для желирования поверхности волокон, причем содержание жидкости в массе должно быть < 4 ч. на 1 ч. сухой карбоксиалкилцеллюлозы. Размешивают до полного разрушения структуры волокна и высушивают, получая легкo текучий зернистый порошок, свободный от пыли и быстро растворяющийся в воде. Весь порошок должен проходить через сито № 12 и 20% порошка через сито № 100 (стандартные сита США). В качестве исходных материалов можно применять хлопковый пух или его смеси с древесной целлюлозой; в качестве водн. жидкости для желирования применяют смешивающиеся с водой спирты: $CH_3OH$, спирт, пропанол, изопропанол и бутанол. Примеры. а) I с степенью замещения ~0,7 получают обработкой очищ. волокнистой древесной целлюлозы 50%-ным NaOH, водн. изопропанолом с ~13% воды и безводн. монохлоруксусной к-той. Массу, содержащую ~15% побочных продуктов (NaCl и гликолат Na), в виде суспензии в 87%-ном изопропаноле центрифугируют и получают влажный продукт, содержащий 60 ч. 87%-ного изопропанола на 100 ч. сухой неочищ. I. Массу помещают в смеситель, обрызгивают водой и р-ром NaOCl, содержащим 6% активного Cl, в течение 3 мин. при размешивании. Размешивают еще ~5 мин. до разрушения волокнистой структуры и образования раздробленных частиц геля. Массу выгружают в большой объем 85%-ного $CH_3OH$, взятого с расчетом на понижение содержания воды во всей жидкости до ~25%, причем гель дегидратируется и съеживается. Центрифугируют, сушат при 70° до содержания летучих в-в ~5% и получают легко текучий зернистый порошок с низкой вязкостью и хорошей окраской. Приведены результаты ряда опытов (указаны кол-во летучих в-в в % в I после центрифугирования, отношение активного Cl к I, отношение воды к I при уплотнении I, продолжительность отбелки в сек., вязкость 2%-ного р-ра при 25° в спуазах небеленой I, тоже беленой, цвет беленой I, плотность готового продукта в $г/см^3$): 39,0; 0,020; 1,6; 90; 5200; 460; 1,0; 0,68; 38,4; 0,022; 1,8; 90; 3500; 385; 1,0; 0,68; 43,8; 0,019; 1,3; 65; 7200; 1,250; 1,0; 0,57; 44,7; 0,019; 0.8; 65; 5200; 458; 1,0; 0,57; 41,1; 0,017; 1,5; 90; 6360; 185; 1,0; 0,59; 41,5; 0,018; 1,6; 90; 6,200; 245; 1,0; 0,59; 36,8; 0,029; 2,1; 90; 5800; 41; 1,0; 0,64; 36,5; 0,031; 2,3; 90; 5800; 63; 1,0; 0,64; —, 0,014; 1,9; 45; 4400; 236; 1,0; —; —; 0,014; 1,9; 45; 5300; 342; 1,0, —. В условиях приведенного примера приведены опыты с разными отбеливающими агентами. Ю. Вендельштейн

**6П528. Способ обеззоливания простых эфиров целлюлозы.** McAndrew John F. Process of deashing cellulose ethers. McAndrew John F. [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2915520, 1.12.59.—Для обеззоливания простых эфиров целлюлозы (Ц) — алкил и оксиалкилцеллюлоз, растворимых в органич. р-рителях, обрабатывают эти эфиры при т-ре ⩽ 80° при атмосферном давлении подкисленными водн. р-рами, смешивающихся с водой органич. р-рителей для эфиров целлюлозы (напр., этилцеллюлозы) в присутствии ионогенных или неионогенных поверхностноактивных (ПАВ) в-в. В качестве смешивающихся с водой р-рителей для простых эфиров Ц применяют низшие алифатич. спирты, кетоны, простые и сложные эфиры. Подкисленный р-р органич. р-рителя имеет pH ~1,5, кол-во органич. р-рителя в р-ре 10—50% по весу, ПАВ содержится в р-ре 0,05—1,00% от веса р-ра. При предлагаемом способе достигается более полное удаление золы из простых эфиров Ц при меньшем расходе органич. р-рителя. Пример. Этилцеллюлоза, содержащая 46,2% этоксильных групп, с вязкостью 62 *спуаз* в 5%-ном р-ре из смеси 80 ч. толуола и 20 ч. этанола. Этилцеллюлозу обрабатывают таким кол-вом 20%-ного водн. р-ра изопропанола, чтобы конц-ия этилцеллюлозы в суспензии была 12—15%; pH р-ра 2,0 устанавливается добавлением конц. соляной к-ты. Подкисленным р-ром обрабатывают суспензию 60 мин. По окончании обработки этилцеллюлозу отделяют от р-ра, промывают дистил. водой до pH промывной воды. Содержание золы снижается до 0,03—0,20% в зависимости от ПАВ, примененного для обработки. А. Закощиков

**6П529. Способ сжигания отработанных щелоков.** Hochmuth Frank W. Method of burning waste liquors. [Combustion Engineering, Inc.]. Пат. США 2911284, 3.11.59.—Способ сжигания варочных щелоков (ВЩ) отличается тем, что ВЩ, подаваемый в вертикальную печь (РП) для регенерации хим. реагентов в расплавленном состоянии, сжигается во взвешенном состоянии в токе восходящих газов, находящихся в вихревом движении. Негорючие составные части ВЩ, расплавленные под действием высокой т-ры, в газах действием центробежной силы отбрасываются на стенки РП и стекают по ним на дно РП. Воздух для сжигания ВЩ подается в РП в двух местах — первичный — непосредственно у дна РП, направлен вверх. В токе первичного воздуха сгорают составные части ВЩ, способные сгорать. и сплавливается минер. остаток. Вторичный воздух вводится дополнительно через сопла в стенке РП, таким образом, что струи направлены в тангенциальном направлении к стенкам РП на уровне, расположенном выше уровня введения в РП ВЩ, подлежащего регенерации, но ниже верхнего края слоя расплавленных солей, стекающего вниз по стенкам РП. Струи вторичного воздуха приводят во вращательное вихревое движение поднимающийся вверх ток воздуха со взвешенными в нем капельками в-в, остающихся после сгорания ВЩ. Таким образом в процессе регенерации ВЩ почти не соприкасается со стенками РП, по которым стекают расплавленные минер. составные части ВЩ. Тепло газов используется для подогрева воды в теплообменнике, расположенном в верхней части РП. Проведены четыре схемы, конструкции и принципа действия РП и метода сжигания ВЩ. А. Закощиков

**6П530. Процесс стабилизации целлюлозы и водные составы, применяемые для этого.** Ericks Walter P. Process for dimensionally stabilizing cellulose and aqueous composition used therefor. [The Upson Co.]. Пат. США 2891019, 16.06.59.—Для стабилизации размеров, т. е. уменьшения усадки и набухания целлюлозных материалов (ЦМ) при изменении относительной влажности воздуха их пропитывают водн. р-рами солей, образуемых аммиаком или низкомолекулярными алифатич. аминами с т. кип. > 100° и органич. соединениями, имеющими несколько гидроксильных групп у разных углеродных атомов, причем по крайней мере одной из гидроксильных групп должен быть гидроксил карбо-

ксильной группы. Органич. соединениями, образующими такие соли, являются: а) поликарбоновые к-ты (себациновая к-та); б) оксимонокарбоновые к-ты (диоксистеариновая), в) кислые эфиры, образующиеся при умеренной т-ре из эквимолекулярных кол-в многоатомного спирта и многоосновной к-ты и содержащие не менее одного свободного OH и не менее одного OH, входящего в COOH-группу. Такие кислые эфиры могут образоваться полиэтиленгликолем с мол. в. 200 и адипиновой или себациновой к-тами; г) кислые эфиры, образующиеся из 1 моля многоатомного спирта и 2 молей многоосновной к-ты и содержащие не менее двух COOH-групп, напр. кислый эфир, образуемый этиленгликолем с 2 молекулами адипиновой к-ты. Пропитанный водн. р-ром солей ЦМ сушат и после сушки в нем находится 2—50% органич. соединения, примененного для пропитки. В р-р соли, применяемый для пропитки, можно дополнительно вносить водорастворимые термореактивные смолы (мочевиноформальдегидные, меламиноформальдегидные и фенольноформальдегидные) из расчета содержания органич. соединений после сушки 5—50% по весу этих смол. Пропитку лучше производить погружением ЦМ в р-р солей на 1—8 мин., сушить его при 108—122° (часто при 130—135°). Для придания несмачиваемости ЦМ водой к пропитывающему р-ру можно добавлять 50% суспензию микрокристаллич. парафина или латексы СК или НК и в качестве эмульгаторов ионогенные в-ва. Пример 1. Тонкие листы бумаги (Б) пропитывают водн. р-рами, содержащими 7, 14 и 21% диаммониевой соли адипиновой к-ты, 3,2 и 1% (соответственно) парафина в эмульгированном состоянии. После сушки и нагревания в течение 1 часа при 108° в листах содержится 25, 14 и 9% (соответственно) соли и парафина. При изменении относительной влажности воздуха от 0 до 90% изменение размеров Б уменьшается по сравнению с таковыми необработанной Б на 72, 42 и 23% (соответственно). Резко уменьшается кол-во адсорбируемой влаги, напр. с 125 до 35%. Пример 2. 98 ч. малеинового ангидрида, 148 ч. фталевого ангидрида и 148 ч. адипиновой к-ты растворяют при внесении небольшими порциями в 600 ч. полиэтиленгликоля с мол. в. 200 (мол. отношения указанных выше в-в 1 : 1 : 1 : 3) и размешивании при 80—100°; размешивание продолжают при постепенном повышении т-ры до 150° до уменьшения первоначальной кислотности на половину (титрование). Прозрачный водн. р-р с содержанием 30% полученного смешанного моноэфира готовят растворением 300 ч. продукта р-ции в 600 ч. воды. При разбавлении р-ра водой до содержания 15% эфира р-р становится мутным; при добавлении 6,5 *мл* конц. аммиака р-р опять становится прозрачным. При дальнейшем разбавлении до содержания 7,5% растворенного в-ва р-р снова мутнеет и становится прозрачным после добавления 1 *мл* аммиака. Полученным р-ром смачивают образцы Б. После сушки и нагревания образцов Б при 108° в течение 1 часа они содержат 28, 23 и 14% соединений из р-ра; усадка и изменения в размерах при изменении относительной влажности в пределах 0—90% по сравнению с необработанной Б уменьшается соответственно на 51, 37 и 22%. А. Закощиков

6П531. **Способ удаления печатной краски из бумажных отходов.** Altmann Norman A., Bureau William H. Method of deinking waste paper. [Bulter Co.]. Пат. США 2916412, 8.12.59.—Бумажные отходы (БО) замачивают в холодной воде и пропускают массу хотя бы один раз в течение нескольких секунд через дисковый рафинер. При этой обработке начальная т-ра 21° и по выходе из рафинера не превышает 45°. Окружная скорость диска составляет несколько сотен метров в 1 сек (напр., 5500 *м/сек*), частички печатной краски при этом отстают от поверхности волокна, пучки волокон разделяются на отдельные волокна. Степень разработки волокна суспензии в конце рафинирования 335 по канадскому прибору. После рафинера массу подвергают сильному действию струй воды через систему погруженных в воду спрысков, при этом заканчивается полное отделение частиц краски с поверхности волокон БО. Предлагаемый способ назван авторами физико-гидравлич. Он является универсальным, так как пригоден для очистки волокна любых видов БО, содержащих синтетич. смолы, новые нерастворимые красители и т. д. Применение способа требует сравнительно небольших переделок в существующей аппаратуре для промывки, основное же оборудование (дисковые рафинеры Бауэра, также описанные в пат. США 1744226 от 21.I.1930 г. и 2668783 от 25.IX.1951) при использовании его очистки БО не нуждается ни в каких переделках. А. Закощиков

6П532. **Бумага с наполнителем.** Paquin Leon J. Filled paper. [The National Cash Register Co.]. Пат. США 2902399, 1.09.59.—При введении в бумажную массу наполнителя, содержащего $NaAlO_2$ (I), $Na_2O \cdot 3{,}2SiO_2$ (II) или продуктов их взаимодействия и $Al_2(SO_4)_3$ (III), полученная из такой массы бумага приобретает способность давать при соприкосновении с некоторыми бесцветными органич. в-вами в процессе печатания или другого способа обработки окрашенные отпечатки букв или знаков. При применении сульфитной целлюлозы (Ц) соотношение I : II должно быть 1 : 1, а кол-во I или II от веса абс. сухого волокна 15%; III берут в таком кол-ве, чтобы pH бумажной массы снизилось с 10—12 до 5—6. В качестве бесцветных органич. в-в применяют 3,3-*бис*-(*n*-диметиламинофенил)-фталид или 3,3-*бис*-(*n*-диметиламинофенил)-6-диметиламинофталид. Неорганич. соединения вводятся в последовательности: I, II, III. Пример. К 500 *мл* 5,5%-ной водн. суспензии беленой сульфитной Ц (с садкостью 340—350 по канадскому прибору) при т-ре ~20° при перемешивании добавляют 41 *мл* свежеприготовленного 10%-ного р-ра I и затем 41 *мл* 10%-ного р-ра II и объем доводят до 2 *л*; добавлением 10%-ного р-ра III доводят pH до 6,0—6,2. 50 *мл* полученной суспензии вносят в черпальную форму площадью ~200 *см*² и емк. 4 *л*, в которую предварительно наливают достаточное кол-во воды; доводят pH до 6,0 добавлением 0,08%-ного р-ра III и формуют бумажный лист. Если такой лист, содержащий 18—20% глинозем-силикатного наполнителя, заправить вместе с другим листом, на который нанесена эмульсия одного из названных фталидов, в регистрирующий или счетный аппарат или пишущую машинку, то при печатании появятся интенсивно окрашенные буквы. При замене сульфитной Ц на сульфатную или при введении в бумажную композицию беленой древесной массы, а также при изменении степени помола кол-ва добавляемых I и II должны быть изменены. См. также РЖХим, 1958, № 13, 45386. А. Попов

6П533. **Листы повышенной прочности из суспензий волокон, подвергнутых размолу и пропитке.** Feigley David A., Jr. Beater saturated sheets having increased strength. [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2868641, 13.01.59.—Приготовляют водн. суспензию 0,5—3,0%-ной конц-ии, предпочтительно 1%-ную, волокон (В) крафт-целлюлозы, сульфитной целлюлозы, хлопкового пуха, асбеста, размолотых до желаемого градуса помола, прибавляют латекс СК, содержащий 25—40% твердых в-в (напр., бутадиенстирольный или акрилонитрильный), осаждают его на В, вводят 0,5—2 вес.%, считая на В, водорастворимой, (напр., Na-соли полиакриловой к-ты мол. в. ~10 000), а также стабилизаторы и диспергаторы и при помощи ионов поливалентного металла, напр. Al, осаждают соль на В, покрытые каучуком. Из полученной массы формуют листы. Приведены примеры составов композиций массы для отлива и формования листов повышенной прочности.

И. Шмурак

**6П534. Способ изготовления бумаги и бумажная композиция.** Miller Aaron, Magnuson Adolph L. Method of making paper and papermaking composition. [Kelco Co.]. Пат. США 2913364, 17.11.59.—В бумажную массу после помола вводят в виде водн. р-ров или в сухом виде добавки (Д) манногалактана из растительных камедей (РК), водорастворимого альгината (А) и водорастворимой соли многовалентного металла (ММ). Общее кол-во РК и А составляет 0,09—10,9 *кг* на 1 *т* сухого волокна, причем кол-во РК должно быть больше кол-ва А, напр. на 1—4 ч. А должно приходиться 9—6 ч. РК; соль ММ берут в таком кол-ве, чтобы образовался водонерастворимый гель А поливалентного металла; для глинозема это кол-во составляет ~0,05—5,5 *кг* на 1 *т* волокна. В качестве РК применяют камедь бобов белой акации, из растений. *Cyamopsis psoralioides*, сем. бобовых; в качестве А — $NH_4$-, Mg-, K-, Na или другие щел. соли альгиновой к-ты, а также ее водорастворимые соли, образованные органич. основаниями, напр. моно-, ди- или триэтаноламином; в качестве соли ММ — соли Ba, Ca, Zn, Fe, Cu, Al, предпочтительно соли Al, в частности глинозем. При взаимодействии этих Д образуется водонерастворимый гель-А поливалентного металла, абсорбируемый волокном. Присутствие Д в указанных кол-вах не замедляет обезвоживания бумажного полотна на сетке бумагоделательной машины и повышает сопротивляемость готовой бумаги продавливанию. П р и м е р. К бумажной массе, предназначенной для произ-ва наружного слоя картона, добавлены камедь бобов белой акации и А в кол-ве 8 *кг* на 1 *т* сухого волокна, причем на 3 ч. А приходилось 5 ч. камеди; глинозем добавлен в таком кол-ве, чтобы образовался нерастворимый гель А алюминия. Сопротивление продавливанию выросло на 16%. А. П.

**6П535. Волокнистый материал, содержащий ланолин, и метод его изготовления.** Wemyss James C., Jr, Schumacher Robert A. Fibrous material product containing lanolin and method for making same. [Vanity Fair Paper Mills, Inc.]. Пат. США 2877115, 10.03.59.—Для некоторых видов санитарно-гигиенич. бумаг (Б) (туалетная, для носовых платков и др.) желательно иметь достаточно прочную и вместе с тем очень тонкую Б с хорошей впитывающей способностью, мягкую и шелковистую на ощупь, с однородной текстурой крепа, не ворсящуюся, на которой не накапливается статич. электричество. Для придания Б таких свойств предлагается при размоле при т-ре ⩾49° вводить в волокнистый материал состав, содержащий до 20 вес.% ланолина диспергированного в воде, 2 вес.% диспергирующего агента и 2 вес.% смачивающего агента с последующим отливом Б из этого волокнистого материала при т-ре бумажной массы ⩾49°. Введение распыленного ланолина можно производить и в процессе изготовления Б на самосъемочной машине типа Янки при прохождении бумажного полотна через большой сушильный цилиндр, для чего устанавливаются спец. распылители. П р и м е р 1. Для выработки 7—8 *т* Б для носовых платков в смену нужно: ланолина 3.6 *кг*, воды 56 *л*, кальцинированной соды 170 *г* и тритона X-100 170 *г* (смачивающее в-во). Материал загружают в смесительный чан, нагревают до т-ры ~65° и перемешивают при помощи циркуляционного насоса. Полученную эмульсию распыляют при помощи распылительного устройства при прохождении бумажного полотна через сушильный цилиндр самосъемочной машины (имеется схематич. чертеж). П р и м е р 2. Ланолин вводят в волокнистую массу в процессе ее размола. Для этого на 1 *т* воздушно-сухого волокна требуется: ланолина 2,25 *кг*, кальцинированной соды 0,45 *кг*, тритон X-100 0,9 *кг*. Волокнистую массу вместе со смесью указанных выше хим. реагентов нагревают при 49°, или выше, размалывают и далее направляют для выработки Б на самосъемочную машину при т-ре массы ⩾ 49°. С. Иванов

**6П536. Стойкая к действию смазок бумага с покрытием на основе линейного анионного термопластичного полимера этилакрилата, акрилонитрила и метакриловой кислоты, содержащим гидрофильный неорганический наполнитель.** Ritson Daniel D. Grease resistant cellulosic webs coated with a linear anionic thermoplastic ethyl acrylate-acrylonitrile-methacrylic acid polymer containing a hydrophilic inogranic pigment as extender and composition for manufacture thereof. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2889299, 2.06.59.—Для придания бумаге стойкости к маслам, жирам, смазкам покрывают бумажное полотно во влажном состоянии составом, представляющим собой водн. эмульсию анионного полимера (преимущественно в $NH_4$-форме), полученного из этилакрилата, акрилонитрила и метакриловой к-ты, взятых в мол. соотношении 70 : 29 : 1. В качестве наполнителя в указанную эмульсию вводят ~10—37 вес.% гидрофильного неорганич. материала (слюда, $SiO_2$, каолин, тальк, $TiO_2$ или $CaCO_3$). Э. Т.

**6П537. Способ производства глянцевой парафинированной бумаги.** Yezek Milton, Utschig Walter C. Process of producing glossy waxcoated paper. [General Foods Corp.]. Пат. США 2912347, 10.11.59.—На обе стороны бумажного или картонного полотна (П) весом 25—485 *г/м²* наносят при помощи валиков расплавленный состав, содержащий ~50 вес. ч. парафина с т. пл. 60—63° и ~50 вес. ч. мелкокристаллич. воска с т. пл. 63—64° с добавкой небольшого кол-ва полиэтилена с мол. в. 2000—21000. Для равномерного распределения состава по ширине П его пропускают под обогреваемым стальным валиком, затем через резиновый нагреваемый до 65—120° валик, который прижимает П к барабану, охлаждаемому изнутри циркулирующим рассолом до т-ры от —34 до 0° (обычно ~0°) и погруженному в ванну с холодной водой; резкое снижение т-ры, а также зеркальная поверхность покрытого винилацетатом барабана обеспечивают получение на П глянцевой поверхности; для устранения слипания на накате парафинированное П по выходе из ванны и схода с барабана и отжимного валика пропускают над серией обычных охлаждающих валов. Резиновый прижимной валик должен иметь твердость 60—100 ед. по Шору и прижиматься к барабану с силою 9—36 *кг/см*. Приведена схема установки. А. Попов

**6П538. Способ изготовления пигментной бумаги.** Лапатухин В. С., Протопопов С. Н., Сопова О. И., Соркин М. Ф., Уарова С. П. Авт. св. СССР 130911, 20.08.60.—Пигментную бумагу для последующего изготовления форм глубокой печати изготовляют путем нанесения на бумажную подложку желатинового колл. р-ра с суспензированным в нем красителем. В качестве красителя, вводимого в желатиновый колл. р-р, применяют синтетич. органич. пигменты (пигмент оранжевый, пигмент коричневый), которые вводят в р-р в виде разб. водн. пасты, получаемой непосредственно при синтезе пигментов, минуя стадию сушки. В состав суспензии красителя в колл. р-ре вводят также смачиватель (напр., смачиватель СВ-133). А. Х.

**6П539. Электротехническая изоляционная бумага, содержащая полиоксиметилолфенолы.** Pattilloch Donald K. Electrical insulating paper containing polymethylol phenol. [Michigan Research Lab., Inc., Electro-Chem Fiber Seal Corp.]. Пат. США 2917425, 15.12.59.—К водн. суспензии целлюлозного (предпочтительно небеленого крафт-целлюлозного) волокна в ролле прибавляют 2—5% (во всех случаях кол-во указывается в % от веса волокна) водорастворимого многоатомного альдегида [напр., глиоксаль (I), α-оксиадипиновый, глутаровый, янтарный, 2-этилглутаровый, 3-метилглутаровый и др.] и 5—10% водорастворимого полиоксиметилолфенола, после чего обычным способом получают обладающую хорошими изоляционными свойствами бумагу (Б), пригодную для использования при

произ-ве электромоторов и для обмотки электрокабелей; Б обладает также высокой механич. прочностью. Пример. К небеленой крафт-целлюлозе в ролле добавлено 3% I, помол продолжен 15 мин. (садкость массы 326 по канадскому прибору); введено 5% 2,4,6-триметилолфенола и помол продолжен 0,5 час. Конечный pH 4,8. Листы ручной вычерпки сушили 3 мин. на поверхности сушильного цилиндра при ~115°; пробивное напряжение Б толщиной 0,15 *мм* оказалось 1860 *в*. Приведены величины пробивного напряжения в зависимости от кол-в взятых альдегидов и полиоксиметилолфенолов. А. Попов

**6П540. Бумага для батарейных сепараторов.** Schenck William Allan, Borden George Centennial, Jr. Battery separator paper. [Geoffrey Sly]. Австрал. пат. 215080, 6.09.56.—Высшего качества бумагу (Б) для батарейных сепараторов изготовляют из волокна толщиной < 20 μ, в частности из хлопкового пуха. Получаемая Б имеет прочность < 4 сек. или ½ сек. (по денсометру Gurley). Такие батарейные сепараторы, имея толщину 30—50 условных единиц, характеризуются низким сопротивлением. Целлюлозные волокна, предварительно подвергнутые слабому размолу, формуют на бумагоделательной машине, насыщают еще влажный лист водн. р-ром водорастворимой фенолформальдегидной смолы (ФФС), сушат лист, разрезают на полосы нужного формата и отверждают смолу. Такой метод имеет преимущество перед прежним методом, когда Б сначала высушивали, а затем пропитывали смолой, так как при пропитке влажного листа смола более полно покрывает волокна даже в местах их перекрещивания. Кол-во ФФС может изменяться в пределах 20—55%, в большинстве случаев кол-во 38—44% обеспечивает удовлетворительные результаты. Высокое содержание ФФС обеспечивает прочность Б и ее устойчивость к действию батарейной к-ты. Пример. Б толщиной 0,8 *мм* из крафт-целлюлозы южной сосны после пропитки ФФС сухой бумаги по старому способу имела пористость 9,1 и сопротивление 0,64 Ω; та же Б, пропитанная ФФС во влажном состоянии, имела пористость 4,2 и сопротивление 0,041 Ω. В других примерах, в которых для пропитки применяли Б различной толщины, получены аналогичные результаты. Ю. Чельцова

**6П541. Канифоль с улучшенными свойствами для проклейки и смоляной состав для проклейки, приготовленный из нее.** Watkins Spencer H. Rosin having improved characteristics for use in size and rosin sizing compositions prepared therefrom. [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2887475, 19.05.59.—Канифоль (К) из-за присутствия в ней значительных кол-в абиетиновой к-ты (I) сильно окисляется. У окисленной К снижается ее клеящая способность. Для улучшения свойств К (экстракционная, живичная или из таллового масла) диспропорционировали путем нагревания в пределах 200—300° (продолжительность нагревания от 15 мин. до 6 час.) в присутствии катализатора (никель Ренея, иод, сера, Pd, Pt, Ni — носитель активированный уголь, гранулированный алюминий, асбестовое волокно). Диспропорционированную К перегоняли в колонном аппарате в вакууме для удаления в кол-ве 3—15% от веса К в-в, кипящих ниже т-ры кипения смоляных к-т; неперегоняющийся остаток, содержащий < 5% I, предпочтительно < 1% и ⩾20% дигидроабиетиновой к-ты, использовался для приготовления клеящего состава обычным путем. Пример. 60 000—65 000 *г* К марки N нагревали в атмосфере инертного газа при 200—300° в течение 4—6 час. в присутствии 20 ч. катализатора 5% Pd/ на угле. После некоторого охлаждения К отфильтровывали от катализатора. Для удаления в-в, кипящих ниже смоляных к-т, диспропорционированную К нагревали в колонном аппарате с насадкой соответствующей 11 теоретич. тарелкам при 1 *мм* рт. ст. т-ра ~200°. Из диспропорционированной К после отгонки низкокипящих в-в и из канифоли марки N были обычным способом приготовлены клеящие составы. Для оценки клеящих свойств состава его водн. дисперсией, содержащей 3% К, обрабатывали суспензию беленой сульфитной целлюлозы при 2,5%-ной конц-ии. Листы отливали на машине Нобль-Вуд при 0,025%-ной конц-ии массы, используя оборотную воду для последнего разбавления, затем прессовали, высушивали, кондиционировали в течение 48 час. при 70° и 50%-ной относительной влажности и испытывали. Диспропорционированная К (нагрев с Pd/на угле) в зависимости от кол-ва удаленных низкокипящих в-в и необработанная К содержали соответственно I < 1%, и 50%; дегидроабиетиновой к-ты 57—60 и 10; бромное число 46—47 и 110—125; относительный объем пены 4 и 10; белизна проклееных листов, не подвергнутых старению 83,2—83,0 и 81,9; после старения 75,4—75,3 и 70,7 А. Хованская

**6П542. Усовершенствованный способ получения фильтров табачного дыма.** Crane Amos W., Collins Henry W. Improved method of extruding a tobacco smoke filter. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США, 2916777, 15.12.59.—Массу в кол-ве 200 *г*, полученную ацетилированием целлюлозы (Ц) и содержащую 13% ацетата Ц с 32—39% ацетила, смешивают с 11 ч. хлопкового пуха, предварительно смоченного 60%-ной $CH_3COOH$, прибавляют ~0,5 объема воды, смесь выдавливают в воду через стеклянную трубку, сечение которой соответствует поперечному сечению папиросы, полученный фильтр промывают и сушат. Патентуемый способ позволяет получать фильтры, поглощающие влагу значительно меньше обычных и поглощающие нежелательные примеси из дыма. Примеры: а) смесь 200 *г* массы с содержанием 13% твердого ацетата Ц (39% ацетила) и 11 *г* хлопкового пуха, смоченного 60%-ной $CH_3COOH$, разбавляют 0,5 объема воды и выдавливают через стеклянную трубку в воду. Полученный стержень промывают водой, сушат, нарезают на отрезки 12,5 *мм* и присоединяют к папиросам. Аналогично получают фильтры из ацетата Ц с 32% ацетила разбавлением ¾ объема 10%-ной $CH_3COOH$; б) 100 *г* ацетата Ц с 38% ацетила растворяют в 500 *мл* ацетона, смешивают с 30 *г* хлопкового пуха, разбавляют водой до точки, близкой к образованию геля, и поступают далее аналогично примеру (а). Ю. Вендельштейн

**6П543. Способ получения влагопрочных обоев.** Пробер П. В. Авт св. СССР 125538, 15.01.60.—Для упрощения технологич. процесса получения влагопрочных обоев предлагаются для грунтовки и печатания рисунка краски на синтетич. латексе, напр. на латексе СКС. Пример. Состав краски (в вес. ч.): латекса СКС 15—30, силиката натрия (жидкого) 0,3—0,5; пирофосфата натрия 0,04—0,05, пигмента или лака в виде 35—40%-ной водн. суспензии 100. К водн. суспензии пигмента или лака требуемого цвета сначала добавляют силикат натрия и водн. р-р пирофосфата натрия. После хорошего перемешивания к полученной смеси добавляют при перемешивании латекс СКС-30 (можно применять также латексы СКС-50 или СКС-65). Полученными таким образом красками бумагу грунтуют и печатают методами, принятыми в обойном произ-ве. Грунтовые обои являются влагопрочными, матовыми и воздухопроницаемыми. А. Х.

**6П544. Способ изготовления фигурных, или прямых липких этикеток, состоящих из основы для нанесения продолжительно сохраняющегося клея и из подложки, покрывающей клей.** Verfahren zum Herstellen von Ausoder Abschnittsgruppen aus einer Trägerschicht für einen Dauerklebstoff und einer diesen abdeckenden Unterlage, wie Selbstklebeetiketten. [Heinrich Hermann Papierwarenfabrik]. Пат. ФРГ 1043556, 23.04.59.—На бумагу-основу с покрывающим ее слоем клея накладывают прямые или фигурные детали подложки так,

чтобы между краями этих деталей оставались небольшие расстояния. На края деталей подложки наносят печатные знаки в виде линий или стрелок, направленных остриями к краям деталей, показывающих линии краев деталей. Печать наносят на детали подложки и одновременно вырезают детали подложки. К патенту приложены изображения описываемых этикеток.

М. Нагорский

**6П545. Слоистые изделия, способ их производства и применяемое для этих целей оборудование.** Schmidt Pierre, Schmidt Jacques. Articles stratifiés, leur procédé de fabrication et installation de mise en oeuvre de ce procédé. [Papeteries de la Robertsau (Soc. An.)]. Франц. пат. 1156501, 19.05.58.—Панели и другие твердые или гибкие слоистые изделия производят на основе подложки и облицовочного слоя, в качестве которого используют крепову бумагу (Б) или предпочтительно целлюлозную вату. Возможно произ-во изделий из одного из этих элементов (путем наслоения) или из их комбинаций. Креповую Б применяют весом 1 $м^2$ от 10 до 30 *г*. Ее обрабатывают синтетич. смолой путем пропускания через смоляную ванну, высушивания и запрессовывания при нагреве. Целлюлозную вату получают размолом беленой целлюлозы; к полученной массе добавляют синтетич. смолу, подвергая ее затем сушке и прессовке при нагреве. Для произ-ва слоистых облицовочных панелей и других изделий применяют два вида машин, а именно: машина для нанесения синтетич. смолы на креповую Б и горячий пресс, на котором производят наслоение креповых Б на носитель (подкладку).

Д. Беляй

**6П546. Усовершенствования процессов пропитки.** Thornton Jesse. Improvements in or relating to impregnation processes. [Hickson's Timber Impregnation Co. (G. R.) Ltd]. Англ. пат. 832933, 21.04.60.—Для пропитки картона применяют составы, содержащие водн. р-ры антипиренов и один или несколько антисептиков, а также смолы (одна или более), сообщающие стабильность изделиям. Применяют водн. р-ры конц-ией 5—30% (предпочтительно 10—20%). Картон в автоклаве предварительно подвергают давлению 3 $кг/см^2$ в течение 5—20 мин., затем впускают консервирующий р-р и увеличивают давление до 7 $кг/см^2$. По окончании пропитки, продолжающейся 10—60 мин., уменьшают на 5—60 мин. давление до 254—735 *мм* рт. ст. для удаления избытка р-ра. Пример. 1. При пропитке изоляционного картона толщиной 1,27 *см* его подвергают в течение 10 мин. давл. 2,12 $кг/см^2$, затем впускают пропиточный р-р (15%-ный), содержащий $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ и $Na_2B_4O_7$, при давл. 3,18 $кг/см^2$ в течение 30 мин., после чего снижают на 15 мин. давление до 625 *мм* рт. ст. Абсорбируется 190 $л/м^3$ р-ра (40,0 $кг/м^3$ сухой соли). Пример 2. Изоляционные плиты толщиной 1,82 *см* с начальным давл. 2,82 $кг/см^2$ (10 мин.) пропитывают составом, аналогичным приведенному в примере 1, при давл. 4,23 $кг/см^2$ в течение 35 мин. с последующим разряжением (609 *мм* рт. ст.) в течение 12 мин. Поглощается 330 $л/м^3$ р-ра (сухой соли 48,0 $кг/м^3$). Пример 3. При пропитке изоляционного картона толщиной 1,27 *см* и начальном давл. 2,12 $кг/см^2$ (10 мин.) 4%-ным р-ром $Na_2HAsO_4NaF$, $Na_2Cr_2O_7$, при 282 $кг/см^3$ в течение 30 мин. поглощается 145 $л/м^3$ р-ра или 8,0 $кг/м^3$ сухой соли.

Н. Рудакова

**6П547. Способ увлажнения твердого картона.** Story Sharles F. Process for humidifying hardboard. [Masonite Corp.]. Пат. США 2919492, 5.01.60.—Картон (К) плотностью 1—1,3 и толщиной 2—8 *мм*, полученный прессованием при высокой т-ре, помещают в камеру с двойными стенками так, чтобы листы не соприкасались друг с другом, и подвергают нагреванию при 60—93° в атмосфере с относительной влажностью ⩾ 50%. Продолжительность обработки от 30 мин. до 12 час. (в зависимости от т-ры и влажности); в течение этого периода К увлажняется до содержания воды 2—6%. Т-ра К перед загрузкой в камеру должна быть не более чем на 5,5° ниже т-ры камеры. По окончании обработки К складывают в горизонтальном положении и дают охладиться до 20°. Скорость увлажнения прямо пропорциональна повышению т-ры. Приведен график зависимости процента поглощенной влажности от продолжительности обработки при разных т-рах для К различной толщины. Патентуемый способ, сравнительно с известными, сокращает продолжительность обработки с 20 час. до максимум 12 час., причем увлажненный К не теряет формы структуры поверхности, а волокна не подвергаются набуханию и деформации.

Ю. Вендельштейн

**6П548. Установка для непрерывной варки соломы и производства целлюлозы для бумаги.—.** Installation de cuisson en continu de paille pour la fabrication du papier. [Henri-Joseph-Eugène Col]. Франц. пат. 1209434, 1.03.60.—Соломенную сечку пропитывают варочным р-ром в 2 приема: предварительная при 60—80° и конц-ии 15—20% и окончательная в избытке щелочи при 80° в течение 3—4 час. Массу (М) сгущают на шнекпрессе до 40%-ного содержания сухого в-ва и через питатель подают в варочный аппарат, состоящий из нескольких горизонтальных труб, перемещение М по которым осуществляется при помощи шнеков; продолжительность пребывания М в варочном аппарате ~30 мин., давление в нем 4—6 $кг/см^2$. Через спец. задвижку М выдувается в циклон, откуда после разбавления до 4%-ной конц-ии при т-ре ~50° поступает на дальнейшую переработку. Предусматривается повторное использование варочного р-ра после сгущения М. Установка может быть использована для переработки некоторых других целлюлозусодержащих материалов и макулатуры. Приведены схема и описание установки.

А. Попов

**6П549. Установка для сдувок из варочного котла.** Ehrisman Henry O., Drinker Henry S. Digester relief system. [The Foxboro Co.]. Пат. США 2896709, 28.07.59.—Установка, оборудованная автоматич. приборами, отрегулированными для определенных условий варки, контролирует и регулирует работу сдувочной линии, предупреждает выброс через нее варочной жидкости и массы и в случае надобности осуществляет продувку решетки верхней горловины котла. Приведены схемы и описания различных вариантов установки.

А. Попов

---

**См. также:** Целлюлоза, ее производные, свойства, применение: 6П142, 6П143, 6П386, 6П553, 6П554, 6П555, 6Р20, 6Р25, 6Р40, 6Р45, 6Р103, 6Р107, 6Р130, 6С707. Коррозия оборудования 6И161, 6И163, 6И164, 6И212. Очистка сточных вод 6И310, 6И311. Очистка сульфитных щелоков 6И312. Техника безопасности 6И309, 6И340

## КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *А. Р. Болденко, К. М. Маркузе, А. И. Матецкий, Е. С. Шатрова*

**6П550. Некоторые вопросы радиационной химии в текстильной промышленности.** Okamura Seizo. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1959, 15, № 8, 611—615 (японск.)

**6П551. Действие света и погоды на свойства текстильных волокон. I.** Lünenschloss J., Stegherr H. Der Einfluss der Rewetterung auf die Eigenschaften der verschiedenen textilen Faserstoffe. I. «Text.— Prax.», 1960, 15, № 9, 931—939 (нем.; рез. англ., исп., франц.).—Проведены последовательные испытания механич. свойств ряда образцов пряжи из природных и хим. волокон, подвергнутых экспозиции на крыше в течение

ние 1 года. Установлено, что по снижению разрывной длины худшие результаты из целлюлозных природных волокон обнаруживают джут и рами и лучшие — пенька, лен и хлопок. Шерсть в отличие от шелка претерпевает лишь незначительное ослабление. Волокна из регенерированной целлюлозы подвергаются значительному разрушению. Полиамидные волокна снижают исходную прочность в течение 1 года экспозиции на 54—77%, причем более устойчивыми оказались разновидности, при выработке которых были нанесены спец. защитные от действия света в-ва. Аналогичные показатели для полиэфирных волокон составляют 40—53%. Полиакрилнитрильные волокна (за исключением образца, подвергавшегося матированию) не обнаруживают изменений. Поливинилхлоридные волокна сохраняют практически исходную прочность, а волокна из поливинилового спирта, наоборот, разрушаются полностью уже в течение 11 месяцев. Что касается удлинения, то для природных целлюлозных волокон изменения его происходят параллельно изменениям прочности; для шерсти, а также для хим. целлюлозных и полиамидных волокон снижение удлинения проявляется более интенсивно сравнительно с ходом потери прочности; полиакрилнитрильные волокна не обнаруживают снижения удлинения; для поливинилхлоридных волокон (при отсутствии изменений прочности) характерно заметное снижение удлинения.
А. Матецкий

6П552. **Некоторые структурные и технологические свойства волокон и нитей.** Juilfs J. Über einige Struktur- und technologische Merkmale von Fasern, Fäden und Garnen. «Melliand Textilber.», 1960, 41, № 5, 521—525 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Сопоставление проведенных динамометрич. испытаний волокон (В) с данными об их строении указывает, что кривые зависимости удлинения от нагрузки позволяют получать значительно более точное представление о свойствах текстильных В и пряжи, чем обычно определяемые показатели только конечной разрывающей нагрузки. Это связано с тем, что первоначально приложенные к отдельным В или нитям нагрузки даже незначительной величины и возникающие при этом внутренние напряжения сказываются в дальнейшем в соответствующих участках изделий, подвергаемых действию более значительных нагрузок, напр. в процессах прядения, ткачества и отделки. Это объясняется отличиями в проявлениях механич. свойств В, испытавших и не испытавших предварительное действие нагрузок. Подобное действие, осуществляемое по отношению к смоченному В, приводит также к изменениям исходных свойств В, по отличным от проявляемых В, подвергавшимся нагрузке в сухом состоянии. Рекомендуется использование приборов, позволяющих определять изменения зависимости удлинения от нагрузки В и нитей, а также отличия в их поведении под действием определенной нагрузки, соответствующей практически применяемой в изучаемых процессах обработке.
А. Матецкий

6П553. **Получение перфторалканоильных эфиров целлюлозы и скорости их гидролиза.** Benerito Ruth R., Berni Ralph J., Fagley Thomas F. Preparation and rates of hydrolysis of perfluoro-esters of cellulose. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 5, 393—399 (англ.).—Для придания хлопчатобумажной ткани высоких масло- и водоотталкивающих свойств, устойчивых к стирке и хим. чистке, проводили р-цию получения частичных перфторалканоильных эфиров целлюлозы. Для этого 1,2 *г* промытой и беленой ткани смачивали 5 *мл* диметилформамида при 25°, после чего добавляли, напр., 2 *мл* перфтороктаноилхлорида (или иного перфторалканоилхлорида) и 1 *мл* пиридина или иного третичного ароматич. амина (в качестве катализатора и для связывания к-т). После сушки при 90° образец промывали водой, метанолом и водой. Этерификация затрагивает преимущественно поверхность волокон, так что высокий эффект обработки достигается даже при низких степенях замещения целлюлозы (0,02—0,58). Механич. свойства волокон изменяются мало, но их поверхность становится гладкой. Изучена скорость гидролиза образующихся эфиров, протекающего как псевдомономолекулярная р-ция с энергией активации 3,7 *ккал/моль* (особенно быстро в щел. среде).
В. Штуцер

6П554. **Влияние γ-облучения на целлюлозу хлопка.** Arthur Jett C., Jr, Blouin Florine A., Demint Robert J. The effects of gamma radiation on cotton cellulose. «Amer. Dyestuff Reporter», 1960, 49, № 11, 21—26 (англ.).—Начиная с доз $10^6$ рентген, γ-облучение вызывает деструкцию целлюлозы хлопка (Ц), и при дозе в $10^8$ рентген степень полимеризации Ц падает до 39—56, содержание CO- и COOH-групп возрастает до 2,66—3,04 и 0,139—0,155 *мМ/г*. Оптически доказывается, что большинство CO-групп находится в форме полуацеталей. При этом, находясь в атмосфере кислорода, Ц поглощает его, и лишь при высоких дозах облучения выделение кислорода при деструкции Ц начинает превышать поглощаемое кол-во. При разрушении хлопка выделяются также $H_2$, CO и $CO_2$. Эта деструкция ведет к появлению у Ц растворимости в щелочах и к снижению ее прочности. Отмечается наличие линейной зависимости между значениями lg показателя любого свойства ткани и величины дозы облучения, что лучше всего видно на соответствующих логарифмич. графиках. Дано математич. объяснение этой зависимости, основанное на представлении, что первичное облучение высокой энергии мало взаимодействует с в-вом, так что каждая разновидность деструкции Ц вызывается определенной разновидностью вторичного облучения, возникающего за счет первичного.
В. Штуцер

6П555. **Изменения молекулярного строения и механических свойств целлюлозы, происходящие при цианоэтилировании хлопчатобумажной пряжи. Часть I. Обработка без натяжения.** Conrad Carl M., Stanonis D. J., Harbrink Pieter, Creely J. J. Changes in fine structure and mechanical properties induced by cyanoethylation of cotton yarns. Part I. Treated without tension. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 5, 339—348 (англ.).—Обработка хлопчатобумажной пряжи, пропитанной 6%-ным р-ром NaOH, акрилонитрилом при 60°, приводит при достижении степени замещения (СЗ) $\leqslant 1,1$ к расположению цианоэтильных групп только в аморфных областях целлюлозы (Ц), что сопровождается лишь незначительными изменениями физ. свойств. При увеличении СЗ от 1,1 до 2 наблюдается проникновение цианоэтильных групп и в кристаллич. зоны волокна, что вызывает последовательное снижение исходной степени кристалличности, выявляемое по изменениям рентгенограмм, увеличение усадки, снижение прочности и повышение удлинения. Кривые релаксации указывают на существование при 120—140° точки перехода Ц из стеклообразного состояния в резиноподобное. При СЗ $> 2,0$ Ц вполне аморфна, причем и т-ра ее перехода в резиноподобное состояние снижается до 70°. Механич. свойства такой Ц резко ухудшены, но при ее нагревании до 180° наблюдается вновь кристаллизация, сопровождаемая резким изменением рентгенограммы и повышением прочности.
В. Штуцер

6П556. **Колебания веса шерсти в условиях равновесия при нулевой относительной влажности.** Watt I. C., Kennett R. H. Variations in the equilibrium weight of wool at zero humidity. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 7, 489—494 (англ.).—Вес образца шерсти в условиях равновесия при десорбции в вакууме зависит от предварительной обработки его водой или водяным паром. Экспозиция образца при низких ($< 5\%$) и высоких ($\sim 100\%$) значениях относительной влажности

(ОВ) не оказывает влияния на значение веса в условиях вакуума, но экспозиция при промежуточных значениях ОВ дает увеличение веса в вакууме при последующей десорбции, причем максим. увеличение наблюдается при ~50% ОВ. Так, после 283 ч. экспозиции при 50% ОВ и т-ре 19° увеличение веса составляло 2%. При более длительной экспозиции оно может быть еще выше; так, через 75 дней экспозиции при различных значениях т-ры наблюдалось увеличение веса до 3,4%, причем менее выражено оно при повышенной т-ре (> 65°). Устранение этого увеличения и получение воспроизводимого значения веса может быть достигнуто путем насыщения шерсти водой или водяным паром за некоторое время до начала десорбции. Это указывает, что шерстяное волокно не претерпевает необратимых изменений, а отмеченные колебания его веса отражают изменение содержания в нем воды. О. Славина

6П557. **Данные микроскопического, микрохимического и физического исследования внешней и внутренней структуры шерсти. Часть II.** Ritter Robert, Reumuth Horst. Mikroskopische, mikrochemische und physikalische Beiträge zur äußeren und inneren Struktur der Wolle. Teil II. Experimentelle Untersuchungen zur bilateralen Struktur und deren Zusammenhang mit Faser-Veränderungen und -Schädigungen. «Z. ges. Textilind.», 1960, 62, № 9, 342—350 (нем.; рез. англ., франц.).—Выявлены простые способы распознавания орто-и паракортекса коркового слоя волокон шерсти в результате дифференцированной окраски при использовании различных красителей (в том числе проционовых). Аналогичные опыты проводились и с волокнами шерсти, подвергнутыми предварительно хлорированию и обработке $H_2O_2$, а также действию LiBr. Установлено, что перечисленные воздействия способствуют более резкому проявлению двухстворчатой структуры волокон. Полученные результаты указывают на возможность использования степени проявления двухстворчатой структуры как критерия оценки наличия или отсутствия поврежденности шерсти. Часть I см. РЖХим, 1960, № 20, 83405. Т. Будкевич

6П558. **Химические изменения волокон южно-африканской мериносовой шерсти, вызываемые действием света и погоды.** Louw D. F. Weathering and the resulting chemecal chages in some South African merino wools. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 6, 462—468 (англ.).—Химическое исследование корневых, средних и верхушечных участков волокон ряда образцов южно-африканской шерсти нормальной (I) и произраставшей в условиях недостачи в пищевом рационе меди (II) показало, что при общей близости аминокислотного состава обоих разновидностей шерсть II содержит несколько больше серина, тирозина и глутаминовой к-ты, а также больше α-аминогрупп (что отражает относительно меньшую длину ее полипептидных цепей). Действие света и погоды на шерсть I вызывает разрушение цистина, образование цистеиновой к-ты, цистеина и лантионина и сопровождается повышением способности к восприятию красителей и чувствительности к щелочам, уменьшением растворимости в мочевино-бисульфитном р-ре, уменьшением содержания триптофана и глицина (на ~20%), увеличением содержания тирозина и треонина (на ~10%), увеличением содержания α-аминогрупп (за счет гидролиза полипептидных цепей). Шерсть II содержит меньше цистина и больше цистеина сравнительно с шерстью I в связи с меньшей степенью кератинизации. В процессе роста волокон шерсти II может происходить дальнейшая кератинизация при образовании дополнительных дисульфидных поперечных связей и приближении к свойствам шерсти I в части способности окрашиваться и чувствительности к щелочам. А. Матецкий

6П559. **Рентгенограммы йодированной шерсти.** Haly A. R., Feughelman M. The X-ray diffraction pattern of iodinated wools. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 8, 622—623 (англ.).—Проведенные рентгенографич. исследования и колич. определения содержания тирозина в образцах шерсти, обработанных р-рами J в этаноле и в пропаноле, подтвердили наличие выявленных Гаррисоном и Спикменом (См. РЖХим, 1959, № 17, 63105) отличий между этими образцами. Обнаруживаемые отличия объясняются, по-видимому, тем, что действие р-ров J в пропаноле распространяется на остатки тирозина только в межклеточном в-ве, р-ры же J в этаноле затрагивают тирозин, не только межклеточного в-ва, но и микрофибрил. А. Матецкий

6П560. **Двухстворчатое строение извитых волокон нормальной шерсти и распрямленных волокон шерсти с овец, получавших питание с недостаточным содержанием меди, а также причины образования извитости волокон.** Louw D. E. The bilateral structure of crimped and steely wools and the origin of fiber crimp. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 8, 606—612 (англ.).—Поляризационно-микроскопические и хим. исследования волокон шерсти (ВШ) двух названных разновидностей (корневых, средних и верхушечных участков в отдельности) до и после обработки 0,1 н. NaOH при т-ре 50° в течение 10 мин. подтвердили наличие двухстворчатого строения ВШ обоих видов. Повреждения, вызываемые действием света и погоды, сглаживают отличия в устойчивости к щел. обработкам, выражающиеся в относительно большей сопротивляемости не подвергавшихся экспозиции участков ВШ, произраставшей в условиях недостатка меди в питательном рационе, сравнительно с аналогичными участками нормальных ВШ. Различия в скорости (но не в конечной степени) кератинизации двух сегментов коркового слоя (орто- и паракортекса) и приводят к образованию извитости нормальных мериносовых ВШ. При произрастании в условиях недостатка меди ВШ второй разновидности процесс кератинизации замедляется вообще, следствием чего является отсутствие у этих ВШ заметно выраженной извитости. А. Матецкий

6П561. **Химическая активность морфологических составных частей строения волокон шерсти, претерпевшей термическое разрушение.** Daveloose Cl., Mlle Mazingue G., Van Overbèke M. Réactivité des composants morphologiques de la fibre de laine dégradée thermiquement. «Bull. Inst. text. France», 1960, № 88, 61—75 (франц.; рез. англ.).—Для выявления сути изменений, обнаруживаемых шерстью в результате термич. разрушения и проявляющихся в снижении растворимости в ряде реагентов, к ряду образцов шерсти исходной и обработанной водяным паром в течение 8 час. при 105, 130 и 160° были применены наиболее четко выявляющие асимметричное строение коркового слоя р-ции: набухание в р-ре KOH и $NH_4OH$, р-ция Алльвердена, солюбилизация в купризтилендиаминовом р-ре, солюбилизация в р-ре $Na_2S$. Установлено, что термич. действие на шерсть приводит к упрочнению строения ортокортекса, выражающемуся в последовательном снижении его растворимости в примененных реагентах, что связано с различными р-циями образования новых поперечных «мостиков» в этой менее «организованной» сравнительно с паракортексом части коркового слоя. Наоборот, в паракортексе происходит разрыв цистиновых связей и полипептидных цепей, что делает его более чувствительным к гидролизу в кислой и в щел. средах. В итоге исходная асимметрия коркового слоя значительно уменьшается, что происходит не только при термич. но и при фотохим. разрушении шерсти. А. Матецкий

6П562. **Введение меркаптогрупп в кератин шерсти при действии политиогликолида.** Schöberl A., Wagner D. Einführung von Mercapto-Gruppen in Wolle mit Hilfe von Polythioglykolid, «Text.— Prax.», 1960, 15, № 9, 948—952 (нем.).—Проведено замещение кератина шерсти в условиях pH 5,2 политиогликолидом (I), по-

лученным из ангидрида S-карбоксиситиогликолевой к-ты, при ацилировании свободных $NH_2$-групп тиогликолевыми остатками. Появление новых SH-групп подтверждено качеств. р-циями с нитропруссидом Na и йодазидом. Определения содержания S и цистина указывают на то, что число образовавшихся меркаптоацетильных групп очень невелико. С помощью динитрофенилирования, гидролиза и хроматографич. анализа установлено, что увеличение кол-ва присоединенных тиогликолевых остатков протекает параллельно уменьшению содержания ε-$NH_2$ групп лизина, причем максимально может быть замещено ~20% этих групп. Степень эмульгирования I оказывает на протекание р-ции более заметное влияние, чем конц-ия I в растворе.

А. Матецкий

**6П563. Устойчивость лантионина, образующегося при разрушительном действии щелочей на шерсть.** Decroix Frl. G., Mazingue G., Overbèke M. van. Stabilität des während des alkalischen Angriffes auf Wolle entstehenden Lanthionins. «Melliand Textilber.», 1960, 41, № 8, 1010—1013 (нем.).—В результате обработки образцов предварительно очищ. шерсти р-рами $Na_2CO_3$ (5 *г/л*; 80°; pH 10,2; модуль ванны 70 : 1) в течение 0,5—144 час. и последующих определений содержания серы цистина (Ц), цистеина и лантионина установлено, что в шерсти содержатся две фракции Ц, отличающиеся по устойчивости к действию щелочей. В примененных условиях щел. обработки разрушение более устойчивой фракции Ц начинается после 4-часового действия р-ра $Na_2CO_3$. Разрушение обеих фракций Ц происходит, по-видимому, по одной и той же р-ции: $R—CH_2—S—S—CH_2—R \rightarrow R—CH_2—S—CH_2—R + S$, но при различных значениях ее скорости. Требующиеся для разрушения более устойчивой фракции Ц более интенсивные воздействия щелочи одновременно вызывают последовательно возрастающее разрушение и образовавшегося лантионина по р-ции $R{=}CH—CH_2—S—CH_2—CH{=}R \rightarrow R{=}C{=}CH_2 + CH_2{=}CH{=}R + H_2S$.

А. Матецкий

**6П564. Проявления сверхсокращения и постоянного фиксирования волокнами модифицированной шерсти.** Haly A. R., Feughelman M. Supercontracting and setting behavior of modified wool fibers. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 5, 365—372 (англ.).—Действие УФ-лучей на волокна шерсти повышает скорость сверхсокращения в незабуференных р-рах LiBr, а также постоянного фиксирования в кипящей воде. УФ-облучение вызывает вместе с тем последовательно возрастающее уменьшение степени сокращения при равновесии. Обработки тиогликолевой или надуксусной к-тами также повышают, а действие йода или реагента Ван-Сляйка понижают скорость сверхсокращения и постоянного фиксирования. При длительности облучения, соответствующей максим. влиянию на скорость сверхсокращения, не наблюдается заметного уменьшения содержания в шерсти тирозина и цистина.

А. Матецкий

**6П565. Возможность промышленного использования результатов исследований шерстяного волокна.** Franck Erling. Kan industrien udnytte uldforskningens resultater? «Tidsskr. textiltekn.», 1960, 18, № 7—8, 109—112 (датск.; рез. англ.).—Обзор промышленных процессов обработки волокна шерсти хим. реагентами. Хлорирование, окисление, действие NaOH, NaOCl и папаина, отделка искусств. смолами.

К. Герцфельд

**6П566. Влияние термической обработки полиэфирных волокон на процессы отделки.** Petzold H. Ueber das thermische Verhalten von Polyesterfasern und dessen Einflüsse auf die Veredlung. «SVF Fachorgan Textilveredlung», 1960, 15, № 7, 451—452 (нем.).—Приведены результаты работы, проведенной по выявлению оптимальных условий фиксирования полиэфирных волокон (т-ра, время). Разработан метод определения оптимальных условий по кол-ву поглощенного волокном йода. Отмечена зависимость между степенью кристалличности и ориентации макромолекул и способностью волокон к накрашиванию, щел. гидролизу, термич. устойчивости, способностью к усадке.

Н. Прыткова

**6П567. Влияние мокрых обработок на прочность современных рубашечных тканей.** Yokoya Shikanosuke. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds», Japan, 1959, 15, № 6, 437—439 (японск.)

**6П568. Предварительное исследование обработки и применения волокна из полевого растения** (*Juncus effusus* L.) «Фанчжи тунбао, Fangzhi tongbao», 1960, № 3, 25—27 (кит.).—Предварительные исследования показали возможность применения подвергнутого первичной обработке волокна из лубяного слоя стебля многолетнего полевого растения *Juncus effusus* L. в качестве хорошего заменителя джута. Определены условия проведения первичной обработки, отличающиеся тем, что отсортированное сырье кипятят 2 часа в 2%-ном р-ре $Na_2CO_3$ при модуле (М) 15. Затем после разбивки проводят отварку в 8%-ном р-ре NaOH ~4 час. при М 1,5 с последующей промывкой холодной водой и обработкой 0,5%-ным р-ром $H_2SO_4$ в течение 15 мин. при М10, окончательной промывкой и сушкой. После отбелки и заключительной отделки волокно может быть использовано в смесках с овечьей шерстью при произ-ве ковров и т. п. Рекомендуют следующие условия облагораживания подвергнутого первичной обработке волокна: отбелка при конц-ии активного хлора 1° Bé и М10 в течение 30 мин.; дехлорирование в р-ре, содержащем 0,5% $Na_2SO_3$, при М10 в течение 20 мин., обработка 15—20%-ным р-ром NaOH, при М20 в течение 20—30 мин., обработка 1,5%-ным нейтр. р-ром мыла при кипячении в течение 10 мин. при М20. После промывки горячей и холодной водой проводят мягчение 5%-ным сульфированным маслом при 80° в течение 30 мин. и М10.

А. Зоннтаг

**6П569. Обесцвечивание темной природноокрашенной шерсти.** Подгорная Н. И., Григорьева А. А. «Текстильн. пром-сть», 1960, № 8, 60—61.—На Арженской суконной ф-ке разработан и внедрен в произ-во способ обесцвечивания темной помесной и грубой шерсти. Процесс ведут в пропеллерных аппаратах из нержавеющей стали, либо в других аппаратах, для крашения волокна. Состав ванны 30 *г* 30%-ной $H_2O_2$, 5 *г* $Na_2CO_3$, 5 *г* $Na_2SiO_3$ на 100 *г* сухой шерсти. Модуль ванны 15 или 10. Шерсть загружают в аппарат, 10 мин. смачивают водой, затем вводят разбавленный 1 : 3 р-р 30%-ной $H_2O_2$. После 10-минутной обработки без нагревания добавляют разб. $Na_2SiO_3$ и $Na_2CO_3$ и обрабатывают еще 10 мин. В течение 15—20 мин. р-р нагревают до 55—60° и обрабатывают шерсть 1 час, затем т-ру поднимают до 70° в течение 5 мин. и продолжают обработку 1 час. Далее шерсть промывают 15 мин. водой и обрабатывают 10 мин. $CH_3COOH$ (расход 0,5% от веса шерсти). Продолжительность процесса 3,5 час. Потеря прочности волокна 10—12%. Непосредственно после обесцвечивания шерсть окрашивают в ванне, не содержащей кислоты.

Д. Горин

**6П570. Усовершенствования в хлоритном белении.** Parkinson R. H. Improvements in chlorite bleaching. «J. Soc. Dyers and Colourists», 1960, 76, № 9, 552 (англ.).—Использование в хлоритном белении в качестве буферных в-в фосфатов: $NH_4H_2PO_4$, $Mg(H_2PO_4)_2$, обеспечивает сокращение потерь $NaClO_2$ на разложение и уменьшение коррозии оборудования. Кол-ва добавок фосфатов варьируют в зависимости от т-ры, времени и других условий процесса беления. $Mg(H_2PO_4)_2$ готовят непосредственно перед использованием, смешивая р-ры $H_3PO_4$ и $Mg(OH)_2$ при обычной т-ре, затем добавляют необходимое кол-во воды и $NaClO_2$.

А. Болденко

**6П571. Контроль и автоматизация в процессе отбелки хлопчатобумажных тканей. Часть I.** Keszegh Géza, Fazekas Ferenc. Mérés és automatizálás pamutfehérítésnél. I. rész. «Magyar textiltechn.», 1960, 12, № 7, 249—253 (венг.).—С введением непрерывного процесса отбелки становится первоочередной задача оснащения оборудования контрольно-измерительной аппаратурой. Описаны устройство и принцип работы приборов автоматич. контроля и регулирования параметров технологич. процесса: пневматич. регуляторов конц-ии щелочи, автоматич. титрометров оригинальной конструкции для измерения конц-ии NaOCl, приборов для определения конц-ии HCl кондуктометрич. методом, электровлагомеров, принцип работы которых основан на измерении электроводности или емкости, расходомеров. С. Розенфельд

**6П572. Замасливатель, повышающий прочность пряжи.** Mauri Luis. El ensimaje de resistencia. «Ingenieria text.», 1960, 27, № 144, 215—217, 219, 223 (исп.).—Введение в эмульсию коллоидальной $SiO_2$ — Houghtosil 1715 и 1730 повышает коэф. трения волокна; действие $SiO_2$ возрастает с уменьшением содержания масла в эмульсии. Прочность шерстяной пряжи при увеличении содержания $SiO_2$ в эмульсии от 0 до 3% возрастает по утку до 55%, по основе до 38%; после обезжиривания замасленной шерсти максим. прочность пряжи, обработанной эмульсией, содержащей 2% $SiO_2$, увеличилась по утку на 43%, по основе — на 25%. Содержание $SiO_2$ в эмульсии, применяемой для замасливания хлопка, не должно превышать 1%. Оптимальное кол-во 0,4—0,6%. К. Герцфельд

**6П573. Электронно-микроскопическое исследование обесклеивания шелка.** Minagawa Motoi. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 6, 507—513 (японск.; рез. англ.).—Предложено проводить обесклеивание шелка (О) по ферментативному методу с применением культур бактерий при оптимальных pH 6—8, т-ре 40—45° в течение 1 часа. Электронно-микроскопич. исследования поверхности шелка для определения степени О подтвердили более равномерное и полное О по рекомендуемому методу по сравнению с О папаином и трипсином. Ферменты избирательно разрушают серицин, не затрагивая фиброин. На снимках показано, что ферментативное О отличается от О марсельским мылом, $Na_2CO_3$ и $NH_4OH$. Из резюме

**6П574. Новые методы обработки шерсти хинонами.** Heidler Karel. Nové methody chinonizace vlny. «Textil (ČSR)», 1960, 15, № 6, 220—224 (чешск.).—При модифицировании кератина шерсти действием хинонов в связи с высокой активностью р-ции следует начинать процесс при пониженной т-ре и обеспечивать тщательное перемешивание для достижения равномерности получаемого эффекта. В противном случае (особенно для такой высокой плотности) обработка охватывает только поверхностные участки ткани. Установлено, что повышение т-ры вызывает ускорение р-ции. Так, оптимальный эффект достигается при обработке в условиях т-ры: 20° в течение 25—30 час.; 35° — в течение 14—20 час.; 50° — в течение 7,5 час.; 70° — в течение 4 час. 20 мин. Лучше всего обработку проводить при т-ре кипения р-ра. Получаемая модифицированная шерсть при сохранении прочности обнаруживает снижение гигроскопичности и кислотной емкости, а также повышение валкоспособности и устойчивости к микроорганизмам. Вместо обычно применяемого *n*-бензохинона могут быть использованы *о*-хиноны, а также хлоранил, дающие заметно лучшие результаты. **Т. Будкевич**

**6П575. Действие ультрафиолетовых лучей и электропроводность кератина.** Algie J. E., Haly A. R. Uutraviolet light and conduction in keratin. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 8, 627 (англ.).—Проведенные опыты не подтвердили данных Нивена (Can. J. Phys., 1953, 31, 1095) о повышении электропроводности кератина в результате действия УФ-лучей. По-видимому, обнаруженные Нивеном изменения были вызваны повышением т-ры в процессе абсорбции УФ-лучей. А. Матецкий

**6П576. Влияние количества содержащегося жира на процессы прядения шерсти.** Nitschke G. Bedeutung des Fettgehaltes für die Verspinnung der Wolle. «Text.-Prax.», 1960, 15, № 8, 784—787 (6) (нем.; рез. англ., исп., франц.).—Производственные и лабор. опыты переработки параллельных партий шерсти (Ш) с различным содержанием шерстяного воска (ШВ) (0,5 — обычно принятое; 0,2% — достигнутое экстрагированием бензином; 1% — полученное в результате дополнительного нанесения ШВ из его р-ра в $CCl_4$; 1% — состоящее из 0,5% исходного ШВ и 0,5% жировых в-в, нанесенных при замасливании смеси) показали, что повышенное содержание ШВ в Ш приводит к значительному улучшению технологич. свойств Ш и пряжи, но вместе с тем оказывает отрицательное влияние в связи с липкостью и клеящими свойствами ШВ (увеличение числа «мушек», затрудненное вычесывание «мушек» и остатков репья). Допустимое содержание остаточного ШВ в мытой Ш целесообразно установить ~1%. Для обеспечения оптимальных условий переработки на всех стадиях прядильного процесса рекомендуется: применять методы мойки Ш, обеспечивающие разрыхленность и пушистость волокон, в частности, используя органич. р-рители; снижать содержание ШВ до ~0,5%, проводя процесс глажения перед гребнечесанием; повышать скольжение волокон до степени, необходимой при прядении, за счет нанесения на ленты соответствующих замасливателей. А. Матецкий

**6П577. Химическое разрушение текстильных волокон. Часть II. Протеиновые волокна. В) Фиброин шелка.** Howitt F. O. Chemical attack of textile fibres. Part II. Protein fibres: (B) silk fibroin. «J. Text. Inst. Proc.», 1960, 51, № 5, 238—248 (англ.).—Обзор. (Аминокислотный состав фиброина; строение и хим. свойства шелка; действие на шелк к-т, щелочей, восстановителей, солей, окислителей, органич. р-рителей, галлоидов, альдегидов; этерификация, алкилирование, ацетилирование). Часть II (А) см. РЖХим, 1960, № 21, 87086. В. Штуцер

**6П578. Механические свойства хлопчатобумажной пряжи, пергаментизированной действием серной кислоты.** Chitale A. G., Gokhale S. V., Mehta P. C. Mechanical properties of cotton yarns parchmentized with sulphuric acid. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, **A19**, № 3, 138—144 (англ.).—В целях пергаментизации хлопчатобумажную пряжу (П) обрабатывали без натяжения 70%-ным р-ром $H_2SO_4$ (с добавкой в ряде случаев 0,5% $CH_2O$), после чего промывали р-ром $NH_4OH$ и водой. При продолжительности обработки >13 сек. наблюдалось быстрое снижение прочности П, но при коротких обработках П с низкой круткой обнаруживала даже некоторое увеличение прочности, что объясняется слипанием волокон друг с другом. Даже слабое натяжение П при обработке недопустимо. $CH_2O$, быстро образуя мостики между макромолекулами целлюлозы, сдерживает разрушающее действие $H_2SO_4$, что позволяет увеличивать длительность обработки $H_2SO_4$ в присутствии $CH_2O$ без снижения прочности П даже до 51 сек. Мерсеризованная П низкой крутки после надлежащей обработки особенно заметно повышает свою прочность и связывает особенно много $CH_2O$. В. Штуцер

**6П579. Водорастворимые шлихты и их преимущества.** Krause Hermann. Wasserösliche Schlichten und ihre Vorteile. «Text.-Prax.», 1960, 15, № 9, 922—923 (нем.).—Применение водорастворимых составов в шлихтовании создает ряд преимуществ в части улучшения протекания процессов ткачества, а также промывки и крашения. В частности, создаются возмож-

...сти проведения промывки по непрерывным методам ...обеспечивается получение более ярких и равномерных окрасок. Из значительного ассортимента шлихтующих препаратов рекомендуются: для пряжи хлопчатобумажной и из штапельных целлюлозных волокон — карбоксиметилцеллюлозы, напр., типа «горсилов DFL и Z 25», «тилозы COMGCL 2000»; для филаментарных целлюлозных искусств. нитей — синтетич. смолы, напр., типа «винаролей», «рогатекса», а также эфиры целлюлозы; для пряжи из синтетич. волокон — карбоксиметилцеллюлозы. А. Матецкий

6П580. **О сушке шлихтованных основ в воздушных сушилках.** Dirks Kurt. Über das Trocknen von Schlichtketten mit Lufttrocknern. «Text-Prax», 1960, 15, № 7, 715—719 (8) (нем.; рез. англ., исп., франц.).—В целях устранения недоразумений, возникающих при эксплуатации шлихтовальных машин, следует при их заказе составлять обоснованные технич. требования и проверять в процессе спец. испытаний соответствие поставленного оборудования данным заказа. В. Алипов

6П581. **Проблемы беления в текстильной промышленности.** Easton Bernard K. Bleaching problems in the textile industry. «Canad. Text. J.», 1960, 77, № 6, 39—42 (англ.).—Обзор. Разрушение хлопка при белении из-за присутствия остатков металлов; беление действием $H_2O_2$ без подогрева и с запариванием; освобождение сорочечных тканей, обработанных смолами, от запаха аминов пропиткой после термич. обработки р-ром, содержащим $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,05%, $Na_2CO_3$ 0,25% и $H_2O_2$ (35%-ной) 0,65%, с последующим запариванием в зрельнике с т-рой 75—97° в течение 15 сек. в атмосфере влажного пара; предотвращение пожелтения белой ткани при обработке смолами добавлением к р-ру предконденсата 0,4—0,5% $H_2O_2$ (35%-ной). Н. Абрамова

6П582. **Новый непрерывный способ обработки тканей врасправку, включающий отбелку хлоритом.** Marty W. Neuentwicklung in der kontinuierlichen Breitbehandlung von Textilien mit Einschluß der Chloritbleiche. «Text.-Rundschau», 1960, 15, № 4, 202—207 (нем.).—Машиностроительная фирма Беннингер сконструировала новый аппарат типа TFA из спец. нержавеющей стали для расшлихтовки, отварки и отбелки тканей из хлопка, синтетич. волокон и их смесей, отличающийся принципиально новой конструкцией горизонтального компенсатора, в котором протекает основная часть процесса беления. Ткань в компенсаторе передвигается с помощью роликовой транспортерной ленты в виде складок, без натяжения. Аппарат состоит из заправочного устройства, двухвальной плюсовки, герметически закрытой замачивающей коробки (ЗК), запарной камеры и компенсатора. Аппарат может быть сагрегирован с промывным аппаратом типа LAA той же фирмы, пропитывающая коробка которого для интенсификации процесса отварки оснащена турбинатором, а к верхним направляющим роликам которого прижимаются ролики из мягкой резины. Герметичность ЗК, позволяющая вести обработку ткани кипящими р-рами, достигается установкой на входе и выходе ткани затворов спец. конструкции. Ткань после запарной камеры попадает в компенсатор через самоклад, скорость работы которого автоматически регулируется в зависимости от скорости аппарата, достигающей 120 *м/мин.* Компенсатор имеет три зоны нагрева, т-ра в которых регулируется приборами. Запарная камера и зоны нагрева компенсатора имеют окна для возможности наблюдения за движением ткани. Г. К.

6П583. **15 лет экспериментальных исследований в области мойки и карбонизации шерсти, глажения гребенной ленты и запаривания шерстяной пряжи.** Van Overbèke M. 15 ans d'évolution et de recherche expériment, le dans le lavage et le carbonisage des laines en suint le lissage du ruban peigné et le vaporisage des filés de laine. «Bull. Inst. text. France», 1960, № 87, 35—59 (франц.; рез. англ.).—Обзор. Усовершенствованные конструкции агрегатов для мойки шерсти (Ш); режимы мойки с применением мыльно-щел. р-ров, а также синтетич. моющих в-в; мойка Ш с использованием органич. р-рителей; сушка на перфорированных барабанах с просасыванием нагретого воздуха через волокно; оборудование и режимы обработки для глажения гребенной ленты; установка для карбонизации Ш по непрерывному методу; добавка смачивателей в р-ры к-ты; увлажнение пряжи разбрызгиванием воды и запаривание. А. Матецкий

6П584. **Эмульсии, их свойства и применение. Часть I. Эмульсии в текстильной промышленности.** Howitt F. O. Emulsions: their properties and uses. Part I. Emulsions in the textile industry. «Lab. Pract.», 1960, 9, № 6, 417—426 (англ.).—Обзор. Теоретич. основы приготовления эмульсий (Э); применение Э для замасливания джута, трикотажной пряжи, шерсти, шелка: образование Э в процессах мойки шерсти; методы анализа и оценки свойств Э. Библ. 18 назв. В. Штуцер

6П585. **Замасливание шерстяных смесей.** Jędraszczyk Henryk. Natłuszczanie włókien wełnianych. «Techn. włókienn.», 1960, 9, № 5, 132—136 (польск.).—Замасливание является одним из важнейших процессов, влияющих на производительность труда и качество изделий. Разработан в лабор. условиях замасливающий состав, содержащий в качестве добавок ~5% технич. шерстяного воска и < 10% неионогенного эмульгатора. Приведена методика определения склонности замасливателей к самовозгоранию, а также их вымываемости. Т. Б.

6П586. **Исследования условий фиксирования шерстяных тканей.** Lejeune J. Recherche des conditions de fixage des tissus de laine. «Rev. textilis», 1960, 16, № 6, 33—36, 39—42 (франц.).—Исследовано влияние факторов, вызывающих усадку и фиксирование шерстяных тканей. Выявлено, что на величину усадки, достигаемой при обработке водой, оказывают влияние: более высокая т-ра воды, увеличение длительности и числа повторных обработок. И. Козлов

6П587. **Теория и практика хлоритного беления.** Skelly J. K. The theory and practice of sodium chlorite bleaching. «J. Soc. Dyers and Colourists», 1960, 76, № 8, 469—479 (англ.).—Оптимальные условия беления хлоритом Na, обеспечивающие наибольшее использование его белящей способности, предполагают миним. потерю активного Cl на образование $ClO_2$ и $NaClO_3$ и максим. образование NaCl. Найдено, что при 80° эти условия достигаются при pH 4—7; при pH < 4 происходит значительное выделение $ClO_2$. При повышении т-ры до 96 и 121° разложение $NaClO_2$ ускоряется. При 121° белизна ткани достигается в нейтр. среде, но повышается текучесть текстильного материала. В интервале pH 4—7 р-ры $NaClO_2$ имеют более низкий окислительный потенциал, чем щел. р-ры NaOCl (pH 10—11), что указывает на меньшую опасность хим. разрушения. Хим. разрушение волокна происходит лишь при обработке в течение ⩾20 час. при очень высокой конц-ии $NaClO_2$ (напр., 60 *г/л*, pH 5 и 80°). Для активации процесса беления применяют к-ты, натриевые и аммонийные соли, гидролизуемые органич. и перекисные соединения, NaOCl и др. Примеси льна и хлопка также активизируют разложение хлорита. При высокотемпературной отбелке $NaClO_2$ достигается быстрое обесцвечивание трудноотбеливаемых окрашенных примесей льна и хлопка. Удаления жиров и восков достигают повышением т-ры отбелки выше т-ры плавления восков (63—66°), добавкой эмульгаторов или короткой щел. обработкой до или после отбелки. Лучшими коррозионноустойчивыми свойствами обладает нержавеющая сталь, содержащая 18% Cr, 8% Ni и 2—5%

Mo (напр., марки V4A супра, содержащая 2,8% Mo) при условии поддержания pH 3,8, т-ры ⩽ 80° в присутствии $NaNO_3$ или $HNO_3$ в качестве ингибитора коррозии. О. Славина

6П588. **Влияние температуры и добавок соли на процесс крашения.** Theissen H. Über den Einfluß der Salzzusätze und der Temperatur im Färbebad. «Rev. chem. Reining. Färb.», 1960, № 9, 566—567 (нем.).— Обзор (влияние т-ры и роль добавок электролитов в процессах крашения изделий из целлюлозных и белковых волокон, а также их смесей кислотными, прямыми и «полушерстяными» красителями). Г. К.

6П589. **Почему субстантивные красители субстантивны? Часть II. Поведение красителей в растворах, не содержащих электролитов.** Schaeffer A. Warum sind substantive Farbstoffe substantiv? II. Teil. Das Verhalten der Farbstoffe in elektrolytfreien Lösungen. «Melliand Textilber.», 1960, 41, № 8, 988—992 (нем.).— Исследованы зависимость между хим. строением и поведением красителей (К) в р-рах, не содержащих электролитов, форма существования К в р-рах и способность их окрашивать целлюлозные волокна. Были использованы тщательно очищ. прямые К трех групп: содержащие только кислотные группы, содержащие равное кол-во $—NH_2$ и $—SO_3H$ групп и имеющие большее число $—SO_3H$ групп сравнительно с числом $—NH_2$ групп. В качестве объекта крашения брали очищ. американский хлопок. Крашение проводили в стандартных условиях: 2% К от веса волокна, длительность 1 час, т-ра 85°, модуль ванны 20 : 1. Установлено, что из р-ров, не содержащих электролитов, выбираются целлюлозным волокном в заметных кол-вах только те К, которые по своему хим. строению способны образовывать изоэлектрич. ионы, соединяющиеся в ионные мицеллы. Часть I см. РЖХим, 1959, № 18, 66727. Г. К.

6П590. **ζ-потенциал волокна тетрон в растворах красителей.** Suzawa Toshiro. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 1069—1072, A 59 (японск.; рез. англ.).—Измерения ζ-потенциала волокна тетрон в водн. р-рах красителей показали, что ζ-потенциал отрицателен и возрастает с повышением pH р-ра; при повышении конц-ии красителя ζ-потенциал не изменяется; ζ-потенциал (отрицательный) уменьшается с повышением т-ры. Изучали влияние добавок соли на величину ζ-потенциала и производных фенола на степень набухания тетрона и ζ-потенциал. Из резюме авторов

6П591. **ζ-потенциал шерсти в растворах кислотных красителей.** Suzawa Toshiro. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 1066—1068, A 59 (японск.; рез. англ.).—Измеряли ζ-потенциал шерсти в водн. р-рах при различных значениях pH. Установлено, что изоэлектрич. точка шерсти находится при pH 3,4. Исходя из зависимости ζ-потенциала от pH, можно предполагать, что красители (К) электростатически связываются с волокном ζ-потенциал (отрицательный) по абсолютной величине выше в р-ре оранжевого II, являющегося моносульфокислотой, чем в р-ре оранжевого 2 R, являющегося дисульфокислотой, предполагается, что кол-во поглощенного волокном последнего К составляет $^1/_2$ кол-ва первого К. С повышением конц-ии К. ζ-потенциал (отрицательный) возрастает в р-ре оранжевого II и уменьшается в р-ре оранжевого 2 R. Изучалось также влияние на значения ζ-потенциала т-ры и добавок электролита. Из резюме авторов

6П592. **Связь между химическим строением и красящими свойствами цибакроновых красителей.** Wegmann J. Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und den färberischen Eigenschaften von Cibacron-Farbstoffen. «Text.-Prax.», 1960, 15, № 8, 829—841, 10 (нем.).—В структуре цибакронового красителя (К) содержатся: триазиновое кольцо, реактивная группа, промежуточное звено между триазиновым кольцом и молекулой К, заместитель в триазиновом кольце и собственно молекула К. Помимо триазинового кольца в качестве носителя реактивной группы могут применяться фталазиновые, хиназолиновые, пиримидиновые кольца и остаток гидразиддихлормалеиновой к-ты, но реакционная способность таких К снижается. Замена реакционного хлора на другие галоиды, сульфогруппу или пиридинийгалоид также приводит к ухудшению красящих свойств К. Природа звена, соединяющего молекулу К с триазиновым кольцом, оказывает влияние как на стабильность этой связи, так и на реакционную способность К. Применение в качестве соединительного звена —S— и —O—дает К с пониженной устойчивостью к щел. гидролизу, а —NH группы — упрощает синтез. Алкилирование —NH группы приводит к повышению стабильности связи, но при одновременном снижении реакционной способности К. Выявлено снижение реакционной способности К с ростом основности заместителя в триазиновом кольце, что обусловлено повышенной тенденцией таких К к переходу в малоактивную таутомерную форму. Если заместитель в триазиновом кольце сам имеет хромофорное строение, то это приводит к снижению прочности окраски к свету, особенно при симметричном расположении относительно триазинового кольца двух одинаковых хромофорных частей К. В качестве основной хромофорной части К используют азо, антрахиноновые и фталоцианиновые К. Относительно лучшие результаты дают моноазокрасители, так как дисазокрасители отличаются повышенной чувствительностью к восстановителям и значительной субстантивностью. Расположение реактивной группы в диазокомпоненте (а не в азокомпоненте) азокрасителя обеспечивает лучшую вытравляемость окраски, так как во втором случае окрашенная компонента разрушенного К остается химически связанной с волокном. В первом же случае большую роль играет положение цианурированной —NH— группы, а именно, наблюдается сильный гипсохромный сдвиг от пара- к слабо основному мета-положению —NH— группы по отношению к азогруппе К. Варьирование заместителей в азокомпоненте К, построенных по этому типу, не приводит практически к изменению в оттенке; для них характерна относительно высокая субстантивность, которая может быть снижена за счет введения в молекулу дополнительного кол-ва сульфогрупп. Однако введение сульфогрупп в орто-положении к цианурированной —NH— группе нежелательно, так как это снижает основность, а следовательно и стабильность К за счет внутримолекулярного солеобразования с —NH— группой. На светопрочность окрасок, полученных с помощью подобных К, большое влияние оказывает выбор диазокомпоненты. Если в качестве хромофорной части цибакронового К применить медный или никелевый комплекс азокрасителя, то одновременно со снижением яркости окраски происходит повышение ее прочности к свету и к условиям обработки синтетич. смолами. Субстантивность металлсодержащих К относительно высокая. Цибакроновые К — производные антрахинона отличаются низкой субстантивностью и высокой прочностью к свету и к условиям обработки смолами. Г. К.

6П593. **Реактор Монфортса — новая машина для крашения по непрерывным методам.** Roehl Joachim C. The Monforts Reactor a new continuous dyeing machine. «Amer. Dyestuff Reporter», 1960, 49, № 10, 71—73, 82 (англ.).—Реактор Монфортса предназначен для обработок тканей по непрерывным методам в условиях высокой т-ры, в частности для расшлихтовки и особенно для крашения. Реактор состоит из плюсовки с 2—3 горизонтально расположенными валиками (отжим до остаточного содержания р-ра 50—100%)

и запарного цилиндра (ЗЦ). ЗЦ — полый барабан диам. ~2,5 *м* и шириной до 2,7 *м*, обогреваемый изнутри паром при доведении т-ры до ~160°. Ткань, вышедшая из плюсовки, обходит вокруг большей части окружности барабана и в же время прижимается к ней бесконечной лентой (Л). В узком пространстве между поверхностью ЗЦ и Л ткань находится в атмосфере пара. Л отводится затем от ЗЦ и, возвращаясь снова к нему, обходит небольшой обогревающий вал, поддерживающий ее т-ру на нужном уровне. ЗЦ покрыт тефлоном, а Л хим. устойчивым неопреном с очень гладкой полированной поверхностью, что облегчает их отмывку и очистку. Очистка Л производится вращающейся щеткой, погруженной в горячую воду. Поскольку по выходе из плюсовки ткань, обходя ЗЦ, подвергается действию высокой т-ры, реактор Монфортса пригоден для осуществления различных методов высокотемпературного крашения (напр., крашения тканей из синтетич. волокон дисперсными красителями), крашения, требующего запаривания (напр., крашения кубовыми, прямыми, нерастворимыми азокрасителями) и расшлихтовки. В последнем случае ткань, пропитанную р-ром соответствующего фермента, пропускают вокруг ЗЦ при т-ре 127°, в течение 4,5—7 сек., после чего промывают. В. Штуцер

6П594. **Усовершенствование способа «Стендфаст» непрерывного крашения кубовыми красителями с пропуском ткани через расплавленный металл.** Ogden A. Development of the standfast patent continuous molten metal vat dyeing processes. «Amer. Dyestuff Reporter», 1960, 49, № 13, 32—37 (англ.).—При крашении тканей из целлюлозных волокон кубовыми красителями (К) в аппарате «Стендфаст», оборудованном рядом автоматич. устройств для поддержания постоянной т-ры расплавленного металла, конц-ии К и солей в красильной ванне, постоянного уровня жидкостей и т. п., приспособлениями для дозировки и подачи питающих р-ров в аппарат, по схеме обычного восстановительного способа создаются условия отжима, не обеспечивающие достаточного пропитывания красильным р-ром плотных тканей из крученой пряжи. Для этих тканей следует проводить крашение по другой схеме, предусматривающей пропуск ткани через плюсовку с суспензией кубового К при отжиме, доводящем остаточное содержание р-ра в ткани до 70%. Оплюсованную ткань проводят через нагретый р-р восстановителя и далее через расплавленный металл. По мере прохождения через расплав происходит восстановление кубового К внутри волокон. При таком способе отпадает необходимость сушки ткани после плюсования суспензией. Дальнейшая обработка (окисление, промывка, обработка р-ром мыла и др.) производится так же, как и в предыдущем случае. Разработаны конструкции аппаратуры для крашения по описанным методам также пряжи и тканей малой ширины (напр., лент, тесьмы и др.). О. Славина

6П595. **Техника крашения по плюсовочно-роликовому способу.** Renggli J. Zur Technik der Pad-Roll-Färberei. «Text.-Rundschau», 1960, **15**, № 4, 184—190 (нем.).—Установка для крашения тканей по плюсовочно-роликовому способу состоит из двухвальной плюсовки, зоны ИК-обогрева и передвижной термокамеры для фиксации красителя. Большое значение для результатов крашения по этому способу имеет степень набухания волокон ткани при плюсовании ее р-ром красителя. Скорость и величина максим. набухания определяются природой волокна, типом ткани, т-рой и составом плюсовочного р-ра, а также условиями предварительной обработки ткани. Точное равномерное поддержание т-ры во всех участках накатанной в ролик ткани невозможно без предварительного подогрева ее до необходимой т-ры фиксации в зоне с ИК-обогревом. Т-ра зоны регулируется включением различного числа ИК-элементов. Изоляция и герметичность термокамеры, а также наличие спец. приспособления для подачи внутрь камеры пара позволяют поддерживать постоянство т-ры и влажности ткани в течение всего процесса фиксации. Термокамера оснащена психрометром для измерения относительной влажности внутри нее. Г. К

6П596. **Крашение шерсти.** Hulme William. A general review of wool dyeing. «Canad. Text. J.», 1960, 77, № 13, 50—52, 55—56 (англ.).—Обзор (применяемые красители; крашение в волокне, ленте, пряже, полотне; пороки крашения). А. Матецкий

6П597. **Равномерное крашение шерсти. Часть I.** Schmitt C. H. A. Level wool dyeing. Part 1. «Mod. Text. Mag.», 1960, **41**, № 6, 31—32 (англ.).—Обзор (влияние на результаты крашения дефектов прядения, подготовки к ткачеству и ткачества; пороки, возникающие в процессах заварки, карбонизации, нейтр-ции, валки, промывки). А. Матецкий

6П598. **Крашение извитой пряжи.** Dittrich Heinz. Über das Färben von Kräuselgarnen. «Dtsch. Textiltechn.», 1960, **10**, № 9, 471—473 (нем.).—Новый способ обработки извитой пряжи из полиамидных волокон предусматривает совмещение операций промывки, фиксации и крашения. Извитая пряжа наматывается на шпули спец. конструкции, загружаемые в аппарат периодич. действия, работающий при т-ре > 100°. Шпуля представляет собой полый цилиндр с вертикальными прорезями, способствующими прокрасу пряжи по всей толщине намотки и придающими шпуле эластичность, обеспечивающую равномерность усадки пряжи в процессе наматывания и крашения, а следовательно и устойчивость ее извитков. Процесс крашения начинают при т-ре 20°, затем в течение 40 мин. поднимают т-ру до 125° и красят при этой т-ре 10 мин. Одновременно происходит фиксация извитой пряжи. Затем охлаждают до т-ры 85° в течение 10—15 мин., далее промывают холодной водой, отжимают и сушат при т-ре 60° в течение 20 мин. Новый способ крашения с одновременной фиксацией исключает механич. повреждения волокон, характерные для старого способа, предусматривающего фиксацию насыщ. водяным паром при т-ре 125° в течение 20 мин. и последующее крашение пряжи в мотках. Сравнение этих двух методов крашения извитой пряжи из полиамидного волокна № 200 показало, что усадка пряжи в процессе фиксации одинакова в обоих случаях, но пряжа, окрашенная по новому способу, имеет более плотную структуру. Стабильность извитков и прочность пряжи в обоих случаях практически одинаковы, но разрывная длина пряжи, окрашенной по новому способу, несколько выше, а степень ее извитости выше на 80%. По характеру поверхности трикотажные изделия, полученные из пряжи обоих видов, не отличаются друг от друга, но эластич. свойства изделий из пряжи, окрашенной по новому способу, несколько выше. Новый способ крашения с одновременной промывкой и фиксацией позволяет исключить целый ряд промежуточных технологич. операций, благодаря чему затраты рабочего времени и заработной платы на единицу продукции снижаются соответственно на 43 и 48%. Цикл обращения продукта в произв-ве сокращается на 30%, что позволяет снизить затраты на оборотные средства на ~44%. Г. К.

6П599. **Исследование крашения акрилонитрильных волокон. Части I—II; III—IV.** Takase Yoshimi. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, **16**, № 1, 51—60; № 4, 315—322 (японск.; рез. англ.).—*I*. В результате исследования процесса взаимодействия р-ров свободных ароматич. сульфокислот [к-т красителей (К)] с ионообменными смолами типа полиаминов установлено, что все к-ты в течение начальных нескольких минут адсорбируются смолой быстро, но в дальнейшем наблюдается за-

медление сорбции, степень которого возрастает с увеличением длины молекулы растворенной к-ты. Согласно этому при пропуске через смолу р-ра К с величиной молекулы > 15 А возможно освобождение К от примесей и загрязнений и получение р-ров, пригодных для дальнейших исследований.

*II.* При крашении полиакрилнитрильных волокон кислотными К по способу с применением ионов $Cu^+$ основными факторами процесса являются значение восстановительно-окислительного потенциала, применяемого для восстановления $CuSO_4$ восстановителя, а также скорость образования ионов $Cu^+$ и их общее кол-во. Лучшие результаты дает сульфат гидроксиламина, обеспечивающий медленное восстановление $CuSO_4$ и достижение почти теоретич. значения восстановительно-окислительного потенциала.

*III.* Наиболее эффективные условия обработки (при 5% $CuSO_4$): общее кол-во сульфата гидроксиламина 3% (сначала 1,5%; через 15 мин. 1%; через 30 мин. 0,5%); pH 3; разность потенциалов 207 ± 10 *мв*.

*IV.* Эффективность применения высокой т-ры подтверждается следующими показателями: энергия активации 20—27 *ккал/моль* при 105°; длительность крашения при 105° сравнительно с наблюдаемой при 100° и 95° уменьшается соответственно в 2—3 и в 4—5 раз.

А. Матецкий

6П600. **К крашению синтетических волокон. Сообщение 7. К вопросу о повышении накрашиваемости волокна нитрон путем предварительной обработки его водными растворами хлористого кальция и хлористого цинка.** Роскин Е. С., Хархаров А. А., Фель В. С. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. текстильн. пром-сти, 1959, № 6, 104—106.—В целях повышения способности нитрона (Н) к накрашиванию была проведена работа по изысканию метода повышения набухания волокон и изучению колич. присоединения красителей. Для повышения набухания Н применена смесь насыщ. р-ров $CaCl_2$ (6 ч.) и $ZnCl_2$ (4 ч.) при 80° в течение 30 мин. при модуле 1 : 75. Эта обработка увеличивает накрашиваемость Н при последующем крашении растворимыми азокрасителями в присутствии 25% (от веса Н) NaCl в 15—20 раз. По этому способу можно получать светлые и средние цвета на Н, применяя ряд прямых и кислотных красителей. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 22, 90932.

И. Козлов

6П601. **Крашение регенерированных волокон, полученных из лоскута с содержанием синтетических волокон.** Stöckigt Horst, Müller Heinz. Färben von Reißspinnstoffen mit Synthesefaseranteilen. «Dtsch. Textiltechn.», 1960, 10, № 8, 424—428 (нем.).—Крашение регенерированных волокон (РВ), представляющих собою смеси шерстяных, вискозных и полиамидных (дидерон) волокон, проводят по однованному способу, применяя совместно кислотные и прямые красители (К) с добавкой препаратов, затрудняющих взаимодействие прямых К с шерстью и дидероном. Возможность однотонного окрашивания смесей, содержащих шерстяное, вискозное и полиакрилнитрильное (волькрилон II) волокна зависит в значительной мере от способности к восприятию К данной разновидности полиакрилнитрильного волокна. Получение ярких окрасок на подобных смесях исключено, так как применяемые металлсодержащие К типа комплексов 2 : 1 дают лишь притупленные оттенки. При крашении в светлые и средние тона подобных смесей получают окраски с показателями прочности, отвечающими требованиям суконной пром-сти. Крашение по однованному способу ведут из нейтр. р-ра, содержащего, кроме металлсодержащего, еще и прямой К (для окрашивания вискозного волокна). Крашение рВ, содержащих шерстяное, вискозное и полиэфирное (ланон III) волокна, проводят по однованному или двухванному способам. Полиэфирное волокно окрашивают дисперсными К в присутствии интенсификаторов при т-ре кипения в течение 60—90 мин. Для шерстяного и вискозного волокон применяют прямые К, в частности упрочняемые соединениями Cu, напр. типа препарата «вовафикс». Крашение по одованному способу ведут из нейтр. р-ра, так как в щел. р-ре при т-ре кипения шерсть повреждается, а в кислой среде трудно достигнуть однородного распределения прямого К на вискозном и шерстяном волокнах. Выбор дисперсных К должен производиться из числа минимально закрашивающих шерсть. Для повышения прочности окраски РВ необходимо обеспечить наиболее полное удаление с шерсти дисперсных К путем интенсивной промывки при использовании неионогенных препаратов (2 *г/л*). При необходимости получения темных расцветок крашение ведут по двухванному способу: окрашивают полиэфирное волокно, проводят обработку восстановителем для снятия К с шерсти, а затем окрашивают во второй ванне одновременно шерстяное и вискозное волокна.

Г. К.

6П602. **Крашение тесьмы для застежек «молний».** Weber R. Die Reißverschlußband-Färberei. «Z. ges. Textilind.», 1960, 62, № 16, 644—647 (нем.).—Крашение хлопчатобумажной тесьмы (Т), предназначенной для застежек «молний», проводят в аппаратах периодич. и непрерывного действия. Из периодич. методов наиболее рентабельным является крашение в аппаратах при загрузке Т на спец. паковках при предварительном проведении промывки и беления в том же аппарате. Сушку Т производят на спец. барабанной сушке. На промывку, беление и крашение одной партии Т прямыми красителями затрачивается 3 часа, а сернистыми, нерастворимыми азо- и кубовыми красителями — 5 час. Повышение т-ры > 100° позволяет несколько сократить длительность крашения. Для непрерывного крашения применяют спец. аппарат из двух коробок. Т, проходя по направляющим роликам, многократно погружается в красильный р-р и отжимается, что обеспечивает необходимую глубину окраски. Скорость движения Т достигает 3000—4000 *м/час*. Хорошие результаты при этом дают прямые, нерастворимые азо- и сернистые красители, тогда как кубовые красители могут применяться лишь ограниченно. Перед крашением Т подвергают промывке и отварке. Перед плюсованием р-ром красителя Т проходит через подпаривающий стол, что повышает восприимчивость ее к красителю. Промывку и закрепление красителя проводят во 2-й коробке аппарата.

Г. К.

6П603. **Новый метод крашения диазосоединениями тканей из частично ацетоацетилированного вискозного волокна.** Iida Hirotada, Kuwabara Nitaro, Fukuya Naomichi. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 5, 863—864, A44—A45 (японск.; рез англ.).—Ароматические диазосоединения химически связываются с частично ацетоацетилированным хлопковым волокном. Этот новый метод крашения наиболее успешно был применен на вискозном шелке, содержащем 2—5 вес.% связанного дикетена. Прочность к мокрым обработкам вискозного волокна, окрашенного прямыми диазотировочными красителями, значительно увеличивается после обработки его в р-ре $NaNO_2$, подкисленном $CH_3COOH$. Поэтому предполагается, что молекулы этих красителей связываются с ацетоацетильными группами волокна. Окраски, полученные с образованием металлич. комплексов формазановых красителей путем р-ции производных *о*-аминофенола с частично ацетоацетилированным вискозным волокном, обладают хорошей прочностью к свету и к мокрым обработкам.

Из резюме авторов

6П604. **Стерические эффекты в спектрах поглощения красителей.** Naiki Ko. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds. Japan», 1959, 15, № 9, 771—778 (японск.)

**6П605. Изучение крашения тканей из смесей синтетических волокон.** Кониси Юкио. «Кобунси», 1959, 8, № 7, 401—405 (японск.)

**6П606. Крашение ткани из волокна экслан «S» красителями для шерсти.**—«Босёкукай, Boshokukai, Text. Rev.», 1960, 51, № 5, 347—350 (японск.).—Волокно типа акрилана — экслан S (I) окрашивают кислотными, кислотно-протравными и дисперсными красителями (К). Дается список применяемых К. I быстро окрашивается кислотными К при pH ⩽ 3 и т-ре 80—100° в присутствии $CH_3COOH$, HCOOH или $H_2SO_4$ и HCOOH. Для повышения светопрочности окрасок рекомендуется проводить нейтр-цию после крашения в р-ре, содержащем 2 *г/л* $Na_2CO_3$ и 1 *г/л* поверхностно-активного в-ва при М-20 в течение 15 мин. при 50°. Окраски кислотными К по прочности к свету и к мокрым обработкам не уступают получаемым на шерсти кислотно-протравными и прочными к валке К. Приведены данные, характеризующие прочность окрасок к свету, мокрым обработкам, поту, трению. Для отбелки I обрабатывают оптически-активными препаратами типа лейкофора WS в кол-ве 0,1—0,5% в присутствии 2% лед. $CH_3COOH$ при 70—80° в течение 45 мин.
Ю. Жмакин

**6П607. Однотонное крашение шляп из смеси искусственных белковых волокон с кроличьим волосом, а также с шерстью.** Winkler M. Tongleiche Färbungen auf Hüten aus künstlichen Eiweissfasern und Kaninhaar bzw. Wolle. «SVF Fachorgan Textilveredlung», 1960, **15**, № 8, 525—526 (нем.).—При крашении смесей из шерсти и искусств. волокон (фибролан BX, меринова, казенка, виполан) искусств. волокна окрашиваются более интенсивно, чем шерсть. Для выравнивания разнооттеночности применяются различные способы. Разработан новый способ, позволяющий кратковременной обработкой перед крашением с применением различных кислотных красителей получать однотонные окраски смешанных изделий из кроличьей шерсти и искусств. белковых волокон. Изделие обрабатывают в р-ре, содержащем 1—3 *г/л* Сандазол KB либо Сандазол NE, в течение ~20 мин. при 80—95° и pH 4—4,5. Затем в р-р добавляют холодную воду, снижая т-ру до 40—50°. Красители по эгализационной способности разделены на 2 группы. При крашении красителями первой группы можно применять красители второй группы для подцветки искусств. белковых волокон, так как они преимущественно окрашивают только эти волокна. Приведены замечания по практич. применению красителей.
Т. Будкевич

**6П608. Крашение волокна рильсан в черный цвет.** Borsten St. F. Das Färben von Schwarznuancen auf Rilsan. «SVF Fachorgan Textilveredlung», 1960, **15**, № 8, 512—514 (нем.).—Исследовали крашение волокна рильсан дисперсными, металлсодержащими и кислотно-протравными красителями. Дисперсные красители применяют при крашении в светлые цвета, но окраски недостаточно прочны к свету и к мокрым обработкам. В результате исследований разработаны режим и рецептура крашения трикотажа и пряжи в куличах в черный цвет. Крашение ведут 8,6% красителя хромового черного прочного FW(Ciba) и 1,4% нафтохромового зеленого G(Ciba) в присутствии 8% $H_2SO_4$ в течение 1 часа при т-ре кипения до полного истощения ванны, ванну охлаждают до 70°, и обрабатывают изделие 6% $K_2Cr_2O_7$, затем промывают и мылуют с добавлением 1 *мл/л* $NH_4OH$.
Т. Будкевич

**6П609. Новое в крашении штучных изделий из целлюлозных волокон кубовыми красителями.** Berndt F. Neuere Erkenntnisse und Erfahrungen beim Färben von Stückwaren aus Zellulosefasern und Küpenfarbstoffen. «Z. ges. Textilind.», 1960, 62, № 9, 351—357 (нем.; рез. англ., франц.).—Рассматривается крашение тканей и трикотажных изделий из хлопка, шелка и вискозного волокна. Даны рецепты и режимы крашения различными способами с применением различного оборудования.
Т. Будкевич

**6П610. Новые черные красители для целлюлозных волокон.** Емельянов А. Г. «Текстильн. пром-сть», 1960, № 8, 38—41.—Разработано несколько новых черных красителей, из которых диазоль черный С, сернистый черный водорастворимый в порошке и диазоль черный К уже освоены пром-стью. Приведены свойства, назначение рецептуры, методики крашения и результаты производственных испытаний вышеуказанных красителей.
Д. Г.

**6П611. Крашение и отделка ацетатных и акриловых волокон — дицель, трицель и куртель.** Boulton John. Tintura y acabado del acetato de celulosa y fibras acrilicas, con referencia particular al dicel, tricel y courtelle. «Ingenieria text.», 1960, **27**, № 144, 200—201, 203, 205, 207, 209—211, 213 (исп.).—В дисперсионном крашении при 98°, напр., дуранолом голубым бриллиант BN 300, волокно дицель выбирало из ванны 70% красителя (К) за 30 мин., трицель — за 60 мин., акриловое волокно куртель за 2 часа выбирало только 40% К; изменением модуля ванны от 10 : 1 до 100 : 1 выбираемость К дицелем и трицелем падала на 10—20%, волокном куртель — от 70 до 20%, последнее требует для крашения миним. т-ры 90°. Прочность окрасок к мокрым обработкам находится в обратной зависимости от скорости выбирания красителя волокном.
К. Герцфельд

**6П612. Сравнительное рассмотрение добавок волькрилона или ланона в смески при изготовлении тканей, применяемых для платьев-джерси.** Heine Gerhard, Edelmann Günther. Vergleichende Betrachtungen über den Einsatz von Wolcrylon bzw. Lanon für Jersey-Kleider. «Dtsch. Textiltechn.», 1960, **10**, № 8, 407—410 (нем.).—Исследовано влияние добавок к вискозному волокну волькрилона или ланона при получении пряжи для полотна-джерси. Введение в смеску 60% волькрилона дает хороший результат. Отмечены трудности в крашении волькрилона, вынуждающие прибегать к двухванному способу крашения ткани или к крашению в пряже. Изделия с высоким содержанием волькрилона обладают туше подобным шерсти.
И. Козлов

**6П613. Крашение акрильных волокон в смесках.** Aldridge A., Jordan P. V. Dyeing acrylics in blends. «Man-Made Text.», 1960, **37**, № 434, 53—54 (англ.).—Обзор методов крашения смесей акрильных волокон (орлона 42, куртеля, акрилана и др.) с шерстью или хлопком.
О. Славина

**6П614. Крашение полиамидного волокна ремазолями.**— La tintura delle fibre poliammidiche con i coloranti (R) Remazol. «Fibre e colori», 1960, **10**, № 8, 433—436 (итал.).—Ремазоли адсорбируются и фиксируются концевыми $NH_2$-группами полиамидного волокна как кислотные красители. Для получения чистого черного цвета при крашении ремазолем черным B в ванну вводят 6—8% красителя и 2 *г/л* $Na_2NO_4$, обрабатывают окрашиваемый материал при 40°, 10 мин. нейтрализуют 0,3 *мл/л* $H_2SO_4$ (66° Bé), добавляют 4—6% $H_2SO_4$ и 2—3% ремоля GE и красят при кипячении 1 час; приведена таблица совместимых ремазолей. К. Герцфельд

**6П615. Крашение активными красителями.** Стоянов Венц. Ватрене с реактивни батрила. «Текстилна пром-ст», 1960, **9**, № 5, 34—36 (болг.).—Обзор [крашение целлюлозных волокон в виде пряжи или тканей активными красителями: ремазолами (фирмы «Hoechst», ФРГ), проционами (фирмы «ICI», Англия) и цибакронами (фирмы «Ciba», Швейцария)].
З. Лебедева

**6П616. Идентификация красителей, применяемых для крашения и печатания полиамидных волокон.** Ludovici Renato. Identificazione dei coloranti usati per la produzione di tinte e stampe su fibre poliammidiche. «Fibre e colori», 1960, **10**, № 8, 421—424

(итал.).—Разработаны методы определения принадлежности красителей к той или иной группе по технич. классификации, предусматривающие извлечение красителей с окрашенных или напечатанных изделий из волокон полиамидных, полиакрилнитрильных и полиэфирных и проведение для получаемых экстрактов соответствующих качеств. реакций. К. Герцфельд

6П617. **Печатание кубовыми красителями с ронгалитом С, ронгалем А и гидросульфитом.** Küppers Wilh. Mededelingen over R Rongalit C, R. Rongal A en hydrosulfiet bij het drukken met kuipkleurstoffen. «Tex», 1960, 19, № 7, 428—434 (гол.).—В связи с более высоким относительным значением окислительно-восстановительного потенциала проявление окраски при печатании кубовыми красителями по двухфазному способу с ронгалем А в качестве восстановителя происходит значительно скорее, чем при использовании ронгалита С. Облегчается также промывка после печатания; достигается возможность промывки ткани в жгутах (отмывка от щелочи на 90% за 12—15 мин. при полном окислении красителя). К. Герцфельд

6П618. **Последние достижения в крашении и печатании.** Dorset B. C. M. Recent developments in dyeing and printing. «Text. Manufacturer», 1960, 86, № 1029, 367—371, 375 (англ.).—Обзор. Новые выравниватели, восстановители, методы крашения изделий из полиамидных и полиэфирных волокон и их смесей, крашение синтетич. волокон под давлением, методы непрерывного крашения. А. Болденко

6П619. **Новые возможности применения эмульсионных загустителей в печатании тканей.** Heinze Wolfgang. Neue Einsatzmöglichkeiten von Emulsionsverdickungen im Textildruck. «Dtsch. Textiltechn.», 1960, 10, № 8, 417—423 (нем.).—Изучено поведение прямых красителей (К) в печатании тканей с применением эмульсионных загусток типа «масло в воде» и обычных загустителей (крахмально-трагантной и др.). В качестве К были использованы купрофиксовые, купрофениловые и бензокупроловые К при последующем закреплении плюсованием р-ром комплексного, металлсодержащего препарата «вовафикс S». Выявлено, что печатные краски на основе эмульсионной загустки обеспечивают более высокие прочность к свету и мокрым обработкам и скорость фиксации прямых К сравнительно с печатными красками на других загустителях. При этом длительность запаривания, соответствующая оптимальному выходу К для К купрофиксового голубого для печати 2GL и купрофенилового чисто голубого 2BL, составляет 8 мин. Выход К, определенный как функция коэф. отражения света от поверхности окрашенного образца при облучении его на спец. приборе с подбором соответствующих светофильтров, при печатании красками, составленными на основе эмульсионной загустки, выше, чем для красок с другими загустителями. Особенно значительна разница в фиксации в начальной стадии запаривания; с увеличением длительности запаривания разница сглаживается, так что эмульсионные загустители наиболее эффективны при кратковременном запаривании. Миграционная способность прямых К в процессе запаривания, зависящая в сильной степени от природы загустителя, т. е. от его способности образовывать на поверхности волокон устойчивые пленки и препятствовать миграции К в глубь волокон, исследована хроматографич. методом (определение высоты подъема р-ра К на полоске фильтровальной бумаги после нанесения печатной краски, высушивания и погружения нижнего конца в смесь 90% метанола и 10% воды). Скорость фиксации К купрофенилового чисто-голубого 2BL из печатной краски, составленной на основе эмульсионной загустки, вплоть до 50 мин. запаривания остается выше скорости миграции К из печатных красок, составленных на основе других загустителей. С увеличением длительности запаривания скорость миграции для всех видов загустителей несколько выравнивается. Опыт практич. применения эмульсионных загусток в произ-ве при печатании прямыми К подтвердил эффективность этого метода (возможность использования более дешевых К, ускорение сушки и всего процесса, повышение «выхода» К и др.). Эмульсионные загустки могут быть успешно применены при печатании и другими К (активными, нерастворимыми азо, кубозолевыми, фталоцианиновыми). Г. К.

6П620. **Новый состав печатной краски для печатания нерастворимыми азокрасителями.** Сюй Му-цин. «Фанчжи тунбао, Fangzhi tongbao», 1959, № 12, 32—33 (кит.).—Разработан и с успехом опробован состав устойчивой печатной краски, содержащей диазосоставляющую, для нанесения на оплюсованную азотолом А ткань. В этот состав вводят в качестве реагента, нейтрализующего и связывающего содержащийся на ткани NaOH, молочную к-ту и $Al_2(SO_4)_3$. Применение данного состава позволяет исключить из процесса лед, HCl, $CH_3COOH$ и $CH_3COONH_4$, что значительно снижает себестоимость. А. Зоннтаг

6П621. **Печатание и отделка тканей, содержащих акрильные волокна.** Aldridge A., Jordan P. V. Printing and finishing acrylics. «Man-Made Text.». 1960, 37, № 435, 73—74 (англ.).—Ткань промывают водой при 40°, подвергают расшлихтовке ферментами, кипятят в слабокислом или нейтр. р-ре анионоактивного в-ва, промывают, отжимают, сушат, ширят, накатывают на ролик без натяжения. Для печатания применяют катионные и кубовые красители (К). В состав печатной краски при печатании катионными К входят: К, циклогексанол, $CH_3COOH$, загустка, ускоритель фиксации красителя. При печатании кубовыми К печатная краска содержит: К, диэтиленгликоль, поташ, ронгалит, загустку, воду. После печатания ткани сушат, запаривают при атмосферном давлении, промывают и проводят окисление в р-ре, содержащем $H_2O_2$, $CH_3COOH$, анионоактивное в-во. Для повышения светопрочности окрасок полезно проводить двухкратную мыловку. Приведены рецептура приготовления печатных красок и режимы печатания сетчатыми шаблонами и машинным способом. В качестве загустителей применяют камедь, декстрин, трагант, эфиры крахмала, устойчивые к щелочи альгинаты. Обработку смягчающими в-вами проводят перед ширением в присутствии HCOOH при pH 5, затем ткань накатывают на ролик без натяжения. Во всех операциях отделки рекомендуется избегать натяжения ткани. А. Болденко

6П622. **Новое в применении глицерина и его производных.** Machell G. Novel applications of glycerine and its compounds. «Text. Manufacturer», 1960, 86, № 1030, 412—415 (англ.).—Обзор. Применение глицерина в процессах крашения и печатания тканей из различных волокон для придания тканям несминаемости, водоупорности, огнестойкости, антистатич. свойств, а также в прядении хим. волокон. Библ. 30 назв. А. Болденко

6П623. **Резервная бель и расцветка штапельных тканей.** Батьков А. И., Мигачева И. Б. «Текстильн. пром-сть», 1960, № 8, 14—15.—Предлагается способ резервной печати по тканям из вискозного штапельного волокна нерастворимыми азокрасителями под кубовое крашение. В лабор. условиях опробована резервная бель, содержащая (в *г/л*): 18 метанитробензолсульфокислого натрия, 8 50%-ного ализаринового масла заданное кол-во трагантной загустки и воды, 50 *г* ОП-10 и 60 *г* $NH_4Cl$ на 1 *кг* бели. После печати ткань запаривали и окрашивали кубовым красителем. Печатание резервной бели вели по чистой или азотолированной ткани с конц-ией азотола 9 *г/л*. Испытывали кубовые красители: голубой К, ярко-фиолетовый, ярко-зеленый, золотисто-желтый, тиоиндиго-розовый. Печатная краска содержала (*г/л*): красителя 10,

$Na_2S_2O_4$ 7,5, 35%-ного NaOH 15 и лейканола 10. Ее нагревали до 40—60° и разбавляли р-ром, содержащим $Na_2S_2O_4$ 1 *г/л* и 35%-ного NaOH 3 *г/л*. Крашение вели при 50—60°, ткань выдерживали 30 сек. в воздушном зрельнике, промывали холодной и горячей водой, мыльным р-ром при 75—80°, горячей и холодной водой. Предложенный способ позволяет заменить вытравную печать по тканям, окрашенным прямыми красителями, резервной печатью, в результате чего улучшается колористич. эффект, повышается прочность окраски, сокращается длительность обработки, поскольку исключаются операции вызревания и закрепления окраски ДЦУ и ДЦМ. Д. Горин

6П624. **Барабанная сушилка с большой рабочей шириной.** H i e l l e P e t e r. Trommeltrockner für grosse Arbeitsbreiten. «Text.-Prax.», 1960, **15**, № 6, 626—627 (нем.).—Для сушки изделий большой ширины (напр., ковров) сконструированы установки, в которых использованы перфорированные барабаны, двух основных типов: 1) с расположенными в один ряд барабанами (диам. от 1880 *мм*) и вентиляторами с каждой стороны барабана; обеспечивающие высокую производительность и удобство в обслуживании; 2) с прямым обдуванием и коротким воздухооборотом при расположении вентиляторов рядами по рабочей ширине сверху и снизу барабанов, характеризуемые легкостью обслуживания, относительно небольшими габаритами, возможностью повышения т-ры до 200° и, следовательно, использования и для термич. обработки, а также стабилизации изделий из синтетич. волокон. В. Алипов

6П625. **Нагреватели воздуха с непосредственным использованием горящего газа и масла.** M ü l l e r K a r l - G ü n t e r. Direkt gas- und ölbefeuerte Lufterhitzer in der Textil-Industrie. «Chemiefasern», 1960, **10**, № 8, 514, 516—520, 522 (нем.).—Для обеспечения проведения ряда технологич. обработок текстильных изделий, особенно из синтетич. волокон, требуется применение нагрева при т-ре >100°. Для этой цели применяют спец. нагреватели, в которых используются вместо обычно применяемых пара или горячей воды отходящие газы от сгорания газа или масла. Установки с таким обогревом воздуха очень быстро приводятся в рабочее состояние, значительно ускоряют процесс и обеспечивают более полное использование горючего. И. Козлов

6П626. **Отделка суконных пальтовых тканей типа «эскимо».** S e i d e l A. Die Naß- und Trockenappretur der Eskimostoffe. «Melliand Textilber.», 1960, **41**, № 6, 749—753 (нем.).—Обзор (технологич. планы переходов отделки различных разновидностей сукон типа «эскимо» при крашении в волокне и в полотне; рекомендации по режимам процессов). И. Козлов

6П627. **Отделка шерстяных тканей типа фуле, крашенных в полотне.** V o n b e r g H e i n r i c h. Die Appretur eines stückfarbigen Foulés. «Z. ges. Textilind.», 1960, **62**, № 16, 651—652 (нем.).—Рекомендуется следующий тип переходов отделки: промывка в суровье, заварка, предварительное ворсование на игольчатой машине, сушка, чистка с подпариванием, предварительная стрижка, валка, промывка, отжим, заварка, сушка, прессование, декатировка, крашение, отжим, сушка, стрижка, прессование, мокрая декатировка, стрижка, прессование, заключительная декатировка, гидравлич. прессование (без нагрева). Г. К.

6П628. **Отделка меланжевых ворсованных шерстяных тканей.** V o n b e r g H e i n r i c h. Die Appretur eines Strichlodens. «Text.-Prax.», 1960, **15**, № 7, 724—725, (8) (нем.; рез. англ., исп., франц.).—При отделке пальтовых ворсованных шерстяных тканей, окрашенных в волокне, применяют следующий план переходов: ручная чистка и штопка, валка, промывка, заварка, ворсовка на игольчато-ворсовальной машине, сушка, стрижка, повторная ворсовка, стрижка, поднятие ворса на машине с вращающимися игольчатыми шишками, ратинирование, очистка на щеточной машине, заключительная декатировка. В. Алипов

6П629. **Причины возникновения дефектов, пятен, пороков, наблюдаемых в крашении, печатании и аппретировании; их распространение и способы предотвращения и исправления.** C o l o m b P. Origine des défauts, taches, tares, constatés en teinture, impression et aux apprêts. Leur détection: moyens mis en oeuvre pour les éviter et les corriger. «Teintex», 1960, **25**, № 1, 26, 29, 31—32, 35 (франц.).—Для придания водоупорности тканям из различных волокон, включая синтетич., применяют препараты на базе: парафиновых эмульсий и солей Al; циркониевых мыл; типа хромолана, веланов и силиконов. Некоторые из этих препаратов при определенных условиях можно комбинировать с термореактивными смолами. Описаны рекомендуемые режимы обработок и методы оценки их эффективности. См. также РЖХим, 1960, № 24, 99189. И. Козлов

6П630. **Несминаемость текстильных изделий.** R a o B. S. Venkatasubba. Crease resisting property of textile fabrics. «Altech», 1959—1960, **9**, 69—81 (англ.).—Обзор (факторы, влияющие на сминаемость изделия: строение волокон, степень кристалличности, наличие поперечных связей, растяжимость и упругость, длина, форма поперечного сечения, структура пряжи, переплетение и толщина ткани, условия влажности и т-ры; обработки синтетич. смолами, повышающие несминаемость; методы испытаний). Библ. 4 назв. А. Матецкий

6П631. **Успехи в области придания целлюлозным тканям несминаемости и выработки тканей, не требующих глажения после стирки.** C r o n i n T. J., Jr. Progress in «wash-wear» finishing of cellulosic fabrics. «Amer. Dyestuff Reporter», 1960, **49**, № 11, 27—29, 36 (англ.).—Обработки для придания несминаемости, основанные на применении немодифицированных мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных смол (С), не обеспечивали устойчивости достигаемого эффекта в стирке и создавали условия разрушения целлюлозы при стирке с применением моющих препаратов, содержащих хлор, вследствие чего их применение значительно сократилось. Лучшие результаты дают С на основе диметилолэтиленмочевины (I), но и их значение заметно снизилось после опробования триазоновых С. Важнейшие триазоны отличаются от I заменой группы $—CH_2—CH_2—$ на группы $—CH_2—N(C_2H_5)—CH_2—$ (этилтриазон) и $—CH_2—N(C_2H_4OH)—CH_2—$ (этилокситриазон). Недостатками тканей, обработанных триазоновыми С, являются их малая стойкость к стиркам с подкислением, после которых они склонны желтеть при глажении, и трудность их первоначальной промывки до удаления присущего им запаха. Ткани, обработанные эпоксидными С, не имеют запаха, очень прочны к хлору, стирке и трению, но проявляют относительно худшую несминаемость и дороги. Недостаточно используемая пока окись *трис*-(1-азиридинил)-фосфина интересна тем, что, помимо несминаемости, придает также и огнестойкость. Особое значение получают комбинированные обработки смесями эпоксидов с I или триазонами. Рекомендуется также перед обработкой С проводить мерсеризацию, что способствует повышению их прочности, или проводить последующую мерсеризацию, также повышающую прочность и сопротивление истиранию, но при некотором снижении несминаемости. В. Штуцер

6П632. **Повышение потребительских свойств тканей.** У г р ю м о в П. С., «Текстильн. пром-сть», 1960, № 7, 45—48.—Обзор. (Обработка производными мочевины, этиленимина и др.). Библ. 2 назв. Д. Г.

6П633. **Отделка тканей, содержащих полиэфирные волокна.** P a j g r t O l d ř i c h. Úprava tkanin s obsahem polyesterových vláken. «Textil (ČSR)», 1960, **15**,

№ 5, 185—190 (чешск.).—Описано влияние основных операций отделки на качество тканей из полиэфирных волокон и указаны основные ошибки, встречающиеся в процессах отделки. Обсуждается вопрос о влиянии процессов мокрой и сухой отделки на безусадочность тканей и способность к закатыванию ворса, а также на их физ.-мех. свойства. Разбирается влияние спец. видов обработок (антистатич., смягчающего волокно, придающего гидрофобность) на свойства тканей. Приведены рецептура и режимы указанных обработок. Ф. Нарина

**6П634. Применения дихлорофена в текстильной промышленности.** Collins R. J., Purkiss B. E. The applications of dichlorophen in the textile industry. «Text. Manufacturer», 1960, 86, № 1026, 239—245 (англ.).—Дихлорофен (I) (2,2′-диокси-5,5′-дихлордифенилметан) выпускают в Англии и в США под названиями, соответственно, «фенацид» и «G-4». I принадлежит к числу наиболее эффективных бактерицидных и фунгицидных в-в и по широте своего действия на микроорганизмы различных видов не имеет равных. Как антисептик для текстильной пром-сти I важен потому, что почти безвреден для человека, животных и рыб, не раздражает кожи, бесцветен, не влияет на красители и лишен запаха. Растворимость в воде 30 *мг/л*, упругость пара даже при 100° $10^{-4}$ *мм* рт. ст. Из всех применяемых фунгицидов является наименее токсичным для человека. 0,25% I на ткани делают ее стерильной, препятствуя развитию любых микроорганизмов. Никакой другой антисептик не придает тканям таких высоких противогнилостных свойств, как I. I пригоден также для консервирования шлихты, для борьбы с илообразующими микробами в водоемах и др. I проявляет определенное сродство к белковым волокнам, что облегчает его применение в этих случаях. На целлюлозные волокна I наносят из р-ров его водорастворимых щел. солей (с последующей кисловкой), либо из водн. эмульсии р-ра I в скипидаре, либо из р-ров в органич. растворителях. В. Штуцер

**6П635. Новые обработки шерстяных тканей, придающие им улучшенные свойства.** Lundgren Harold P. New finishes for easy-care wool fabrics. «Mod. Text. Mag.», 1960, 41, № 6, 53—55. Discuss., 55—56 (англ.).—Намечен к проведению ряд исследований по изучению строения и свойств отдельных видов шерсти, а также по изысканию новых хим. обработок, придающих шерстяным тканям улучшенные свойства (мягкость, устойчивость линейных размеров, предупреждение закатывания поверхностных волокон и др.). Разработан и опробован с положительными результатами способ предупреждения усадки и свойлачивания тканей в процессе промывки, основанный на применении эпоксиаминополиамидных смол. А. Матецкий

**6П636. Огнезащитная пропитка джутовых тканей. Часть II. Относительная горючесть изделий из джута в зависимости от их структуры.** Sen Gupta S. R. Fireproofing of jute fabrics. Part II. Relative flammability of jute fabrics and effect of fabric construction. «Jute and Gunny Rev.» 1960, 12, № 4, 129—131 (англ.).—Изделия из джута характеризуются меньшей горючестью сравнительно с изделиями из других волокон. Огнестойкость изделий повышается с увеличением их веса и плотности, а также в результате удаления в промывке масел, шлихты и других примесей и загрязнений. Для повышения огнестойкости джутовых изделий применяют спец. обработки, напр. бурой и борной к-той, $(NH_4)_2SO_4$ и др. Но при этом значительно труднее достигнуть уменьшения проявления типичного для джута последующего тления. Часть I. см. РЖХим, 1961, 5П573. А. Матецкий

**6П637. Химические составы для нанесения на изнанку ковров и их применение. III.** Brawner George. Chemistry and application of rugbacking compounds. III. «Text. World», 1960, 110, № 4, 69—71 (англ.).—Нанесение аппретирующих составов на изнанку ковров проводится большей частью после крашения. В применяемых рецептах основное значение имеют различные синтетич. смолы в виде латексов (напр., смесь бутадиенакрилонитриловых и поливинилхлоридного латексов). Иногда к наносимым составам предъявляются особые требования в части придания изделиям некоторых спец. свойств, напр. огнестойкости, способности рассеивать статич. заряды и др. Часть II. см. РЖХим, 1960, № 24, 99181. В. Штуцер

**6П638. Основа для прошивных ковров.** Sneyd H. Background to tufting. «Skinner's Silk and Rayon Rec.», 1960, 34, № 5, 493, 495—498 (англ.).—Обзор. Оборудование, способы ткачества и закрепления ворса, использование новых волокон. Н. Абрамова

**6П639. Придание трикотажным изделиям способности сохранять линейные размеры в условиях машинной стирки.** Maurer C. Herstellung von waschmaschinenfester Wirkware. «Melliand Textilber.», 1960, 41, № 7, 880—885 (нем.).—Проведены лабор. исследования влияния обработки в разных условиях с применением $KMnO_4$ и NaClO (раздельно и совместно) на усадку шерстяных трикотажных изделий в стирке, а также и на другие физ.-хим. свойства (прочность, удлинение, растворимость в щелочах, к-тах, мочевинобисульфитном р-ре, содержание триптофтана и цистеиновой к-ты; скорость и ровноту окрашивания кислотными красителями). Установлено, что обработка в кислой среде, особенно при раздельном применении $KMnO_4$ и NaClO, дает лучший эффект безусадочности, но при этом проявляются более значительные повреждения шерсти. Большая сохранность шерсти и большая равномерность волокон достигаются при обработках в щел. среде, в частности при совместном использовании $KMnO_4$ и NaClO. Наиболее эффективным оказался способ, предусматривающий предварительную обработку 1—5%-ной дисперсией синтетич. смолы (20°, 1 час) с последующим отжимом и затем обработкой р-ром NaClO с содержанием $\leqslant$2,5% активного хлора при pH 8,5. При таком способе достигается возможность достижения требующегося снижения способности к усадке при значительном относительном снижении конц-ии р-ров NaClO и при уменьшении повреждений шерсти. И. Козлов

**6П640. Хлорирование шерсти. Доминик. Дискуссия о методах испытания шерстяных изделий на усадку при машинной стирке.** Lang Adolf. Über das Chlorieren von Wolle. Dominik M.— Diskussion: Zum Waschmaschinentest und Kugel-«Bojen»-Test. «Melliand Textilber.», 1960, 41, № 7, 875—879 (нем.).—Сравнительные лабор. опыты обработки образцов шерстяного трикотажа р-рами NaClO (2%, 4% и 8% активного хлора) при длительности 0,5—3 часа и значениях pH 8, 9, 10, а также 2, 4, 6 с последующими определениями изменений физ.-мех. и хим. свойств показали, что наиболее эффективной в части достигаемой безусадочности и отсутствия чрезмерных повреждений шерсти является обработка р-ром NaClO с содержанием 3—4% активного хлора при pH 8. При необходимости обеспечения большей равномерности действия следует прибегать к охлаждению р-ра и увеличению модуля ванны. А. Матецкий

**6П641. Свойлачивание и усадка шерсти в процессе промывки.** Dorset B. C. M. Felting and shrinkage of wool during washing. «Text. Manufacturer», 1960, 86, № 1028, 322—326 (англ.).—Обзор (снижение способности шерсти к свойлачиванию и усадке: действием синтетич. смол ангидрокарбоксиглицина и других N-карбоксиангидридов, 2-тио-5-оксазолидона, тиазолид-2:5-диона, винилпиридиновых производных и др.; применением в промывке вместо водн. р-ров моющих в-в их р-ров в неполярных органич. р-рителях; введением

в водн. моющие р-ры добавок электролитов и к-т, напр. NaCl, KCl, $CaCl_2$, LiBr, $ZnSO_4$, HCOOH, HCl, $H_2SO_4$; крашением). Библ. 11 назв. А. Матецкий

**6П642. Производство нетканых материалов.** Сакурада Итиро. «Дзюси како, Resin Finish. and Applic.», 1959, 8, № 10, 548—549 (японск.).—Методы произ-ва нетканых материалов. В качестве связующих рекомендуется применять эмульсии: бутадиенакрилонитрила, бутадиенстирола, акрилонитрила, поливинилхлорида, поливинилацетата, полихлоропрена, натурального латекса. Ю. Жмакин

**6П643. Применение полиэтиленовых эмульсий в текстильной промышленности.** Rosenbaum R. Uso de emulsões de polietileno em aplicações têxteis. «Brasil text.», 1960, 7, № 3, 16—20 (порт.).—Полиэтиленовые эмульсии применяют совместно с карбамидными смолами, придающими тканям безусадочность. Они улучшают гриф ткани. К. Герцфельд

**6П644. Настоящее и будущее огнестойкой отделки мофос.** Hrbotický J. Nehořlavá úprava mofos a její problematika. «Textil (ČSR)», 1960, 15, № 6, 228—230 (чешск.).—В результате обработки фосфатом аммония в присутствии мочевины достигается повышение огнестойкости ткани, но снижается ее прочность на 20—35% в результате разрушения под действием света. Однако способ является экономически выгодным. Описан химизм процесса, сущность которого в образовании эфиров целлюлозы с производными фосфорной к-ты. Даны условия р-ции и свойства полученных эфиров. Под влиянием этой обработки окраска ткани не изменяется. Способ применим для отделки тканей из хлопка, вискозного шелка, льна, конопли. Метод обработки заключается в следующем: ткань обрабатывают при 50° в р-ре, содержащем 20 *кг* фосфата аммония, 40 *кг* мочевины, 1 *кг* некаля в 100 *л* водн. р-ра. Затем следует сушка ткани и обработка при 145° в течение 15 мин., либо при 160° в течение 12 мин. Т. Будкевич

**6П645. Реакция диметилолмочевины с хлопком.** Mehta P. C., Mehta R. D. Reaction of dimethylol urea with cotton. Text. Res. J., 1960, 30, № 7, 524—532 (англ.).—На основании изучения свойств и поведения ткани, обработанной диметилолмочевиной (ДММ) в различных условиях, и определения в ней N, $NCH_2OH$ и N—$CH_2$—N установлено, что в присутствии кислотных катализаторов (К) солей органич. к-т и аммонийных солей) образуются поперечносшитые полимеры; в присутствии нейтр. и щел. К($MgCl_2$, $NaHCO_3$) — линейные полимеры, причем отношение кол-в $CH_2O$ и $CO(NH_2)_2$ в смоле тем выше, чем выше кислотность К. Степень несминаемости мало зависит от вида К в широких пределах pH, однако в присутствии щел. К, получают меньшую несминаемость. Разрывная прочность изменяется соответственно несминаемости. В присутствии кислотного К полимер химически связывается с целлюлозой в процессе сушки ткани при 110°. Об этом свидетельствует нерастворимость ткани в медно-аммиачном р-ре, сохраняющаяся после стирки. При обработке ДММ без К ткань растворима в медно-аммиачном р-ре после сушки при 110° и становится нерастворимой после термич. обработки при 150°. О. Славина

**6П646. Полимеризация и конденсация *N*-метилолакриламида при обработке хлопчатобумажных тканей.** Kamogama Hiroyoshi, Murase Ryoichi, Sekiya Toshii. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 7, 549—555 (японск.; рез. англ.).—Исследовали процессы, происходящие при несминаемой отделке хлопчатобумажных тканей N-метилол-акриламидом в присутствии катализаторов (К) полимеризации KPS, APS, $H_2O_2$ и К конденсации $NH_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$. Установлено, что процесс сушки можно исключить, поскольку получены аналогичные результаты в случае термич. обработки без предварительной сушки; несминаемость и устойчивость к истиранию возрастают при увеличении содержания смолы в ткани, прочность на разрыв, наоборот, снижается. Содержание смолы в ткани и несминаемость возрастают пропорционально кол-ву К, оказывающего двойное действие — инициирующего полимеризацию и индуцирующего р-цию конденсации. Введение добавок кислотного К — ($NH_4Cl$) оказывает значительное влияние на несминаемость, применение одного нейтр. К. KPS также дает улучшение несминаемости. Несминаемость обладает высокой устойчивостью к промывке в кипящем щел. растворе. Из резюме

**6П647. Палладий SP — препарат, придающий волокнам гигроскопические свойства, водонепроницаемость и мягкость.**—«Сэнсёку когё, Dyeing Ind.», 1959, 7, № 8, 683—685 (японск.).—Препарат палладий SP (I) применяется для придания тканям мягкости, водоупорности, несминаемости в стирке при сохранении гигроскопичности. Подобно смолам он реагирует с целлюлозой, но обладает преимуществами перед смолами: будучи неионогенным в-вом I смешивается с катионными, анионными и неионогенными в-вами, не выделяет $CH_2O$, не окрашивает ткань, не оставляет пятен; обработанная I ткань с трудом загрязняется и легко промывается. I применяется самостоятельно или в сочетании со смолами. В последнем случае его применяют без катализатора. Катализаторами служат $NH_4Cl$, фосфорные производные или органич. амины в кол-ве 2—10% от веса I. Конц-ия I варьирует 3—15 *г/л* при обработке для смягчения ткани, 8—40 *г/л* для смягчения и придания водоупорности 50—10 *г/л* для придания водоупорности. Приведены методики обработки. Полученные эффекты устойчивы к 10 стиркам в р-ре, содержащем 0,5% мыла при т-ре 40 ± 2° в течение 15 мин. Приведены цифровые данные, характеризующие степень водоотталкивания, физ.-мех. свойства тканей после обработки I. Ю. Жмакин

**6П648. Обработка сетеснастных материалов кремнийорганической смолой.** Попова С. Л., Гриневич К. П., Волков А. Н., Зотов Ю. П. «Рыбн. х-во», 1960, № 7, 68—72.—Исследованы полиамидные смолы и клеи, р-ры полиэтилена, полиизобутилена, полистирола, парафин и канифоль, кремнийорганич. мономерные и полимерные жидкости и смолы. Наилучшие результаты получены при обработке всех видов сетей, изготовленных из синтетич. волокон, кремнийорганич. смолой Ф-9. Д. Горин

**6П649. Пропитка джутовых тканей органическими соединениями меди.** Bomar Miroslav. Impregnace jutové tkaniny organomědnatými sloučeninami. «Obaly», 1960, 6, № 4, 111—114 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Рассмотрены вопросы, касающиеся защиты ткани от действия микроорганизмов. Ткань обрабатывали пентахлорфенолятом меди, который обеспечивает устойчивость ткани к действию микроорганизмов в условиях повышенной относительной влажности, т-ры, оптимальной для роста микроорганизмов, а также после продолжительного действия насыщ. р-ра NaCl. Обработка ткани нафтенатом меди не дала положительных результатов, особенно при испытании закапыванием в почву. Из резюме автора

**6П650. Определение содержания влаги в шерсти при применении реагента Карла Фишера.** Wilson John R., Sandomire M. M. The determination of moisture in wool with Karl Fischer reagent. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 8, 587—591 (англ.).—Сравнительные определения содержания влаги в ряде образцов шерсти (волокна, ленты и тканей) по методам: высушивания в сушильном шкафу в условиях, предусмотренных стандартом; высушивания под вакуумом (70°, 40 мин., давл. 5 *мм* рт. ст.); Карла Фишера с применением формамида в качестве извлекающего воду р-рителя показали, что последний метод имеет опре-

деленные преимущества в части точности и быстроты проведения. При массовом выполнении длительность испытания 1 образца не превышает 10—15 мин. Достигаемая точность составляет при испытании 2 и 7 образцов соответственно ±0,1% и ±0,05%. Использование формамида обеспечивает полноту извлечения влаги при миним. длительности нагревания (70°, 15 мин.). Для тканей более устойчивые результаты получаются при испытаниях образцов как таковых, без измельчения. А. Матецкий

6П651. **Хроматография (на бумаге) красителей для текстильных волокон.** Jungbeck J. Die Papierchromatographie textiler Farbstoffe. «SVF Fachorgan Textilveredlung», 1960, 15, № 6, 417—429 (нем.).—Лучшим способом получения пригодных для хроматографирования р-ров красителей (К) без неорганич. примесей является окрашивание текстильных материалов с последующим экстрагированием К с волокна. В качестве р-рителя для кислотных и прямых К рекомендуется диметилформамид (I) с добавкой 5% $NH_4OH$. Для окрасок кислотно-хромовыми и металлсодержащими К необходимо перед обработкой I короткое нагревание в лед. $CH_3COOH$. Дисперсные К легко растворимы в I, но следует учитывать, что I хорошо растворяет также некоторые синтетич. волокна. Не найдено подходящих р-рителей для окрасок кубовыми, сернистыми К и комбинациями с нафтолами AS. Изучена зависимость величины $R_f$ от строения К и состава подвижной фазы. Метод имеет преимущества перед другими методами идентификации К — пробой на распыл, фракционированным растворением или фракционированным крашением. Целесообразно обычно приводимые в проспектах, справочниках и др. данные о красителях дополнять соответствующими значениями показателей $R_f$. О. Славина

6П652. **Разработка стандартной методики испытания прочности окрасок текстильных изделий.** Călin C. Situaţia standardizării metodelor de determinare a rezistenţelor vopsirilor de materiale textile. «Standardizarea», 1960, 12, № 3, 114—117, 155—156 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.).—Обзор. Библ. 21 назв. Л. П.

6П653. **Приготовление трехмерных реплик со смятых образцов ткани и их использование в качестве эталонов при оценке сминаемости рубашек и рубашечных тканей после стирки и сушки.** Sudnik Z. M. Preparation of three-dimensional replicas of wrinkled specimens of fabrics; their use as standards for assessing wrinkling of shirts and shirting fabrics after washing and drying. «J. Text. Inst. Trans.», 1960, 51, № 6, 227—239 (англ.).—Оценка сминаемости тканей после стирки и сушки облегчается при применении в качестве эталонов не фотографий смятых образцов, а соответствующих трехмерных реплик (Р). Для изготовления таких Р в ванну из алюминиевого сплава, смазанную силиконовым составом и охлаждаемую водой, наливают слой жидкой синтетич. полиэфирной смолы, накладывают на него исследуемый смятый образец ткани размером 212 × 212 *мм* и заливают сверху вторым слоем смолы. После ее отвердения полученный блок вынимают, обрезают по краям и отделяют образец вместе с верхним слоем блока от нижнего слоя. Установлено, что оценка сминаемости путем сравнения смятых образцов с эталонными Р, образующими соответствующую шкалу из 5 Р с переходами от несминаемости до сильно заметной сминаемости, значительно облегчается и обеспечивает получение надежных воспроизводимых результатов. В. Штуцер

6П654. **Определение содержания смолы и ее удаляемости из тканей, обработанных по способу термосэт.** Koldinský Otta, Kačerovský Radomil. Stanovení obsahu pryskyřice a její vypratelnosti na tkaninách upravených thermosety. Textil (ČSR)», 1960, 15, № 5, 182—185 (чешск.).—Для определения содержания смолы существуют 2 способа: определение ее по содержанию азота, удаление смолы из обработанной ткани и определение ее по разности весов ткани. Описаны методы определения N по Кьельдалю и новый метод титрования. Удаление смолы из ткани осуществляется путем гидролиза ее 0,1 н. р-ром HCl или 10%-ной HCOOH. Описаны причины возможных ошибок в определениях и даны таблицы результатов. Приведено сравнение методов и даны рекомендации к применению каждого из них. Ф. Нарина

---

6П655. **Способ обработки пряжи.** Scott Milton J. Process of treating textile yarns. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2909447, 20.10.59.—Разработан способ шлихтования пряжи из природных и синтетич. волокон, при котором пряжу обрабатывают водн. р-ром соли щел. металла сополимера винилацетата (90—98 мол. %) с ненасыщ. органич. соединением (10—2 мол. %), содержащим 3—9 атомов С и ≥1 COOH группы. pH указанного р-ра >7. Мол. р-р применяемого сополимера в смеси 99,5% этанола и 0,5% бензола при 20° имеет вязкость в пределах 7—18 *спуаз*. После обработки пряжу высушивают. В качестве сополимера применяют, напр., сополимер винилацетата и кротоновой к-ты или частичного эфира малеиновой к-ты. Иногда в состав вводят также добавки таких в-в, как казеин, зеин, желатина, крахмал, полиакриловая к-та и др. Пример. 600 *мл* воды, 0,25 *г* поливинилового спирта средней вязкости и 0,5 *мл* 5%-ного водн. р-ра Na-соли диоктилового эфира сульфосукциновой к-ты нагревали до 65° при энергичном размешивании, затем постепенно, в течение 3 час., добавляли смесь, состоящую из 194 *г* мономерного винилацетата, 6 *г* кротоновой к-ты и 4 *г* перекиси бензоила. После этого давали смеси разогреться до 80° и пропускали воздух для удаления непрореагировавшего винилацетата. Смесь выливали в равный объем воды для осаждения образовавшегося сополимера. Затем фильтровали, тщательно промывали осадок холодной водой и высушивали под 30° под вакуумом. Сополимер растворяли в р-ре щелочи. pH готового р-ра 8. Пленки, приготовленные из данного р-ра, высушенные и подвергнутые термич. обработке в течение 30 мин. при 120°, растворяются в избытке воды при 40° в пределах 30 сек. Применение шлихты описанного состава обеспечивает улучшение технологич. свойств пряжи и подготовку ее к процессу ткачества, а также легкость вымывания. Н. Абрамова

6П656. **Оптические белители.** Siegel Edgar, Gold Heinrich. Optische Aufhellungsmittel. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1051784, 20.08.59.—Разработан способ применения в качестве оптич. белителей флуоресцирующих синим светом соединений стильбенового ряда общей ф-лы $Y—C_6H_3(X')—CH=$ $=CH—C_6H_3(X'')—N—C(R)=N—N=N$ (атомы N замкнуты в цикл), где R — водород, алкильный, аралкильный или арильный остаток, X′ и X″ — одинаковые или неодинаковые группы, придающие растворимость соединению, напр. сульфонамидные, алкильные или арилсульфоновые, карбонамидные или нитрильные; Y — водород, галоид, нитрил, ациламин или замещ. триазиновое, триазоловое или тетразоловое кольцо. При применении этих соединений (обработка в течение ~20 мин. при модуле ванны 20:1 в водн. р-ре с содержанием 0,04 *г/л* оптич. белителя) достигаются лучшие результаты беления изделий из природных и хим. волокон сравнительно с получаемыми при применении ранее известных препаратов. Даны также методы синтеза препаратов. Ф. Н.

6П657. **Способ валки и промывки шерстяных тканей.** La Fleur Kermit S. Method of fulling and scouring wool. [Deering Milliken Research Corp.]. Пат. США 2925639, 23.02.60.—Разработан способ валки и промывки шерстяных тканей, основанный на приме-

нении смеси водн. р-ров поверхностноактивных в-в (ПАВ), отличающихся преобладанием гидрофильных свойств над липофильными, и пластификатора, проявляющего в большей степени липофильные (а не гидрофильные) свойства. В качестве ПАВ используют неионогенные препараты, отвечающие ф-ле $RY[(C_2H_4O)_nH]_m$, где R — липофильный радикал с содержанием 10—20 атомов С: Y — соединительная группа, напр. —O—, —S—, —COO—, —CONH—, —CON=, —NH—, —N=; $n$ — целое число в пределах 8—20; $m$ = 1 или 2, причем произведение $m \cdot n$ заключено в пределах 8—20. В качестве пластификатора применяют катионактивные ПАВ, в частности, четвертичные аммониевые соединения. Процесс может быть осуществлен в условиях нейтр. или кислой среды, что устраняет излишние повреждения шерсти, обычно возникающие при щел. обработках, а также позволяет проводить валку непосредственно после карбонизации. В результате достигается возможность сокращения числа переходов на стадии подготовки тканей к крашению (4 вместо 8) при одновременном повышении качества обработки (мягкость, прочность тканей, ровнота крашения и др.). А. Матецкий

**6П658. Способ одновременной промывки и фиксации высококрученных нитей и пряжи из полимеров на основе ε-капролактама.** F r i e d e r i c h  A l f r e d. Verfahren zum gleichzeitigen Waschen und Fixieren hochgezwirnter Fäden und Garne aus polymeren ε-Caprolactam. [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 1066704, 31.03.60.—Способ заключается в обработке нитей или пряжи с кручением > 600 на 1 *м* водой под давлением при т-ре 100—110°, что освобождает от необходимости раздельного проведения процессов промывки и фиксации и сокращает общую длительность обработки. П р и м е р. Скручивают вместе 10 нитей из ε-капролактама (1250 кручений на 1 *м*) и затем 250 *г* этой пряжи наматывают на полый перфорированный цилиндр диам. 130 *мм*. Цилиндры с пряжей загружают в герметически закрытую камеру и подвергают промывке горячей водой, пропускаемой изнутри цилиндров, в течение 2,5 час. при т-ре 105° с одновременной фиксацией кручения. По окончании промывки кол-во экстрагированных низкомолекулярных примесей составляет 0,9% при полной фиксации крутки пряжи. В противоположность этому, при промывке в открытом аппарате при т-ре 90° такое же остаточное содержание низкомолекулярных примесей достигается лишь через 3,5 часа, причем фиксация крутки пряжи оказывается недостаточной и для ее завершения требуется дополнительная обработка горячей водой в течение 6 час. Г. К.

**6П659. Способ изменения свойств изделий из высокополимерных полиметилентерефталатов.** O r t h n e r  L u d w i g, H o r s t  K a r l, L a d e m a n n  R u d o l f, S a n d e r  M a n f r e d. Verfahren zur Veränderung der Eigenschaften von geformten Gebilden aus hochpolymeren Polymethylenterephthalaten. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1044756 21.05.59.—На изделия (волокно или пленку) из высокополимерных полиметилентерефталатов, а также этилентерефталата наносят без нагрева (или при незначительном нагреве) вызывающие их набухание соединения, не реагирующие в условиях обработки с полиметилентерефталатами (напр., дифенил, тетралин, хлорбензол, бензиловый спирт, дифениловый эфир, бензойную к-ту, 4-хлор-2-оксибензойную к-ту, хлорнафталинкарбоновые к-ты, формальдегиддифенилацеталь, гликольбутиловый эфир и др.) в исходном виде или в виде их р-ров в органич. р-рителях, после чего создают условия (повышенная т-ра, иногда атмосфера водяных паров), способствующие диффузии внутрь изделий. Нанесение в-ва и последующую термич. обработку можно проводить в одной операции путем нагрева изделия в вызывающем набухание в-ве или в его неводн. р-ре. Обработка обеспечивает повышение способности изделия к восприятию красителей и влаги при сохранении исходных физ. свойств. Напр., 100 ч. стабилизированного при 130° волокна из полиэтилентерефталата пропитывают 1500 ч. 3%-ного р-ра формальдегиддифенилацетата в $CH_3OH$ в течение 3 мин. при 60°, после чего волокно отжимают и сушат. Затем волокно помещают в закрытый сосуд, в котором сначала вакуумируют, а затем обрабатывают водяным паром при 3 *ати* в течение 15 мин., после чего сушат. Обработанное таким образом волокно можно окрашивать в глубокие тона с помощью дисперсных красителей без применения давления и переносчиков, напр. путем обработки в 4000 ч. водн. р-ра, содержащего 2 ч. *п*-нитро-*о'*-метил-*п'*-ди-(β-оксэтил)-аминоазобензола и 4 ч. мыла, в течение 90 мин. при 95—100°. М. Альбам

**6П660. Способ крашения изделий из полиэфиров гликолей и терефталевой кислоты.** K r u c k e n b e r g  W i n f r i e d. Verfahren zum Färben von Gebilden aus Polyterephthalsäureglykolester. [Farbenfabrik Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1061284, 31.12.59.—Разработан способ крашения изделий из полиэфиров гликолей и терефталевой к-ты красителями бензолазобензольного, бензолазонафталинового или бензолазопиразолонового ряда не содержащими металлов, а также сульфо- и карбоксильных групп, но имеющими в ядре или в боковой цепи >1 сульфониламиногруппы. Крашение протекает без затруднений; получаемые окраски отличаются хорошими показателями прочности и в частности устойчивы к возгонке. П р и м е р. Краситель получают обычным сочетанием диазотированного 1-амино-2,5-дицианбензола с N-этил-N-(метилсульфониламино) этиламинобензолом. К нему добавляют диспергатор, размешивают с теплой водой, тщательно растирают и затем вводят в красильную ванну. Ткань загружают в красильный р-р при 50°, постепенно повышают т-ру до 120° и красят в течение 1 часа при этой т-ре. После промывки и сушки получают оранжевую окраску с хорошими показателями прочности. Т. Будкевич

**6П661. Способ крашения кислотными красителями сформованных изделий из полиэфиров, содержащих шестичленные карбоциклические кольца.** L a d e m a n n  R u d o l f, O r t h n e r  L u d w i g, H o r s t  K a r l. Verfahren zum Färben von geformten Gebilden aus sechsgliedrige carbocyclische Ringe enthaltenden Polyestern mit sauren Farbstoffen. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1054058, 1.10.59.—Полиэфиры обрабатывают 0,25%-ной водн.

II

эмульсией метилбензиламиноэтилбензоата (I) при 95—100° и модуле ванны 1 : 40 в течение 1 часа, обеспечивая присоединение 3,8% I, после чего проводят крашение кислотными красителями, характеризуемыми соотношением числа кислотных групп к сумме числа ароматич. и/или гетероциклич. колец — 1 : > 1, в кислой среде в присутствии водонерастворимых или трудно растворимых органич. оснований. Способ позволяет окрашивать смеси этих волокон с шерстью. П р и м е р. Обработанный по пат. ФРГ 1044756 (см. реф. 6П659) в течение 1 мин. при 125° диметилформамидом образец нитей из полиэтиленгликольтерефталата красят при модуле ванны 1 : 40 в р-ре, содержащем (в % от веса волокна): 2 красителя, отвечающего ф-ле (II); 3 HCOOH (85%-ной), 5 I; 0,5 продукта конденсации фенола с 20 молями окиси этилена и 6 бензилового эфира бензойной к-ты. Волокно загружают при 50°, нагре-

вают до кипения и красят в течение 1 часа при т-ре кипения. Ф. Нарина

6П662. **Способ повышения качества окрашенных тканей.** Hadfield Harry Rose, Sokol Wladyslaw Meiczyslaw. Improvements in or relating to dyed textile materials. [Imperial Chemical Industres Ltd]. Англ. пат. 835649, 25.05.60.—Патентуется способ повышения прочности окраски к мокрым обработкам тканей из волокон на основе полиакрилонитрила окрашенных анионными красителями, заключающийся в том, что в конце крашения в той же ванне или в отдельной ванне, ткань обрабатывают таннином, или тиопроизводным фенола, содержащим сульфогруппы при т-ре 70—120°, в течение 3—180 мин. в кислом или нейтр. р-ре. Обработку проводят в р-ре, содержащем 0,5—2% таннина от веса ткани (до 10%) в присутствии $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, HCOOH, $CH_3COOH$, или кислых солей в кол-ве до 10% от веса ткани и солей, содержащих ион металла, способный к комплексообразованию (фтористый хром, уксуснокислый кобальт, хлористый никель, сернокислая медь, сурьмянокислый калий), добавляемых в кол-ве, равном кол-ву таннина. Пример. 8 ч. кислотного зеленого № 35 растворяют в 100 ч. кипящей воды и разбавляют до 4000 ч. водой, содержащей 3 ч. $H_2SO_4$. Вносят в р-р 100 ч. акрилана при 50°, ванну нагревают до 98°, поддерживают эту т-ру 20 мин., затем добавляют 50 ч. 10%-ного р-ра $H_2SO_4$. Крашение продолжается 90 мин. при 98°. Затем материал промывают водой и обрабатывают 30 мин. при 95° в ванне, содержащей в 4000 ч. воды 4 ч. 85%-ной HCOOH и 1 ч. синтетич. закрепителя. После обработки ткань промывают и высушивают. Синтетич. закрепитель получают нагреванием фенола с полисульфидом натрия с последующим переведением его в р-римую форму обработкой водн. р-ром $Na_2SO_3$ в присутствии кислорода воздуха. Для повышения прочности окраски в конце обработки ткани закрепителем в ванну добавляют 1 ч. антимонила калия и продолжают нагревание в течение 20 мин. при 95°. Н. Прыткова

6П663. **Способ крашения шерсти, натурального шелка, полиамидных или полиуретановых волокон.** Dietrich Roland. Verfahren zum Färben von Wolle, Naturseide, Polyamid- oder Polyurethanfasern. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1063113, 28.01.60.—Патентуется способ крашения волокна 2 : 1 металлсодержащими красителями, не содержащими $—SO_3Na$-групп в присутствии в качестве эгализатора полимера N-винилпирролидона, гексаметилентетрамина или его производных. 30 *кг* чистошерстяного габардина окрашивают при модуле ванны 1 : 40. В ванну при 80° последовательно вводят 6 *кг* кристаллич. $Na_2SO_4$, 1,8 *кг* 30%-ной $CH_3COOH$, смесь из 72 *г* полимера N-винилпирролидона и 360 *г* гексаметилентетрамина и 60 *г* 2 : 1 хромового комплекса моноазокрасителя 1-амино-2-оксибензол-5-этилсульфон→1-метилсульфониламино-7-оксинафталина; 60 *г* 2 : 1 комплекса хрома моноазокрасителя 1-амино-2-оксибензол-5-сульфодиэтиламид→1,4- нафтгидрохинонметиленсульфоновый эфир и 120 *г* 2 : 1 комплекса хрома моноазокрасителя орто-аминобензойная к-та→1-фенил-3-метил-5-пиразолон, поднимают т-ру до кипения в течение 20 мин. и красят при кипячении в течение 2 час. Получают ткань оливкового цвета. Т. Будкевич

6П664. **Способ крашения волокнистых материалов на основе полиэфиров и полиамидов.** Neeff Rütger. Verfahren zum Färben von Fasermaterialien, die im wesentlichen aus Polyestern und/oder Polyamiden bestehen. [Farben-fabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1061737, 28.01.60.—Для крашения применяют замещ. оксиантрахиноновые красители, содержащие ариламиногруппы, у которых алкоксигруппы замещены карбалкоксигруппами. Применяемые антрахиноновые красители могут содержать OH-группы и другие заместители — нитрогруппы или атомы галоидов. Крашение ведут обычным способом. Окраски обладают очень хорошей прочностью, особенно к мокрым обработкам, к свету и к обработкам при высокой т-ре. Пример. К смеси 8 вес. ч. 1,4-диоксиантрахинона, 2,5 вес. ч. лейкосоединения 1,4-диоксиантрахинона и 6 вес. ч. борной к-ты в 50 объемн. ч. кипящего этанола добавляют по каплям в течение ~8 час. р-р 8 вес. ч. гликолевого эфира мета-аминобензойной к-ты в 15 объемн. ч. этанола. Смесь кипятят с обратным холодильником и окисляют лейкосоединение обычным путем, напр., добавлением пербората или щел. р-ра $H_2O_2$. После фильтрования или промывки спиртом краситель для отделения незамещ. 1,4-диоксиантрахинона, смешивают при 50° с 200 объемн. ч. 0,5 н. р-ра NaOH, фильтруют и промывают горячей водой. Высушенный краситель переводят в мелкодисперсное состояние обработкой 80%-ной $H_2SO_4$, затем обрабатывают отмытую до нейтр. р-ции пасту сульфитцеллюлозным щелоком и алкилнафталинсульфокислотой и сушат. Красильную ванну, содержащую дисперсию 1 вес. ч. вышеуказанного красителя и 20 вес. ч. метилового эфира окситолуиловой к-ты в 4000 ч. воды готовят добавлением $H_2SO_4$ до pH 4,5, помещают 100 вес. ч. полиэфирного волокна при 50°, нагревают в течение 20—30 мин. до 100° и выдерживают при этой т-ре в течение 1,5 час. После промывки и сушки получают волокно фиолетового цвета. Окраска устойчива к стиркам, к свету и к действию высоких т-р. При отсутствии метилового эфира окситолуиловой к-ты красят в течение 1—1,5 час. при 125°. Если берут 16 вес. ч. гликолевого эфира метаминобензойной к-ты при получении красителя, то получают сине-фиолетовый краситель. Т. Будкевич

6П665. **Войлокоподобные изделия.** Lauterbach Herbert G. Felt-like products. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2910763, 3.11.59.—Разработан способ изготовления нетканых изделий типа войлочных из хим. штапельных волокон (полиэтилентерефталатных, акриловых, полиамидных, политетрафторэтиленовых и гидратцеллюлозных), характеризуемый формированием холста с горизонтальным параллельным расположением налагаемых друг на друга слоев волокон, >50% которых не подвергнуто термич. стабилизации и сохраняют способность к усадке, механич. обработкой холста на спец. игольчатой машине для протаскивания ряда волокон через отдельные слои вдоль толщи холста и уплотнением путем нагревания до т-ры, не вызывающей плавления волокон. Пример. Холст весом 192 *г/м²* получают из штапельных полиэтилентерефталатных волокон длиной 63 *мм*, при этом 60% волокон тониной 12 денье способны к усадке в кипящей воде на 50%, а 40% волокон — тониной 3 денье проявляют в этих условиях лишь незначительную усадку. 4 слоя этого холста прошиваются вместе на игольчатой машине (150 проколов на 1 *см²*). Полученный холст погружают в кипящую воду, в результате чего происходит усадка на 52,5% по площади и образуется войлок толщиной 4 *мм*, весом 775 *г/м²*. Прочность его 60 *кг/см²*, удлинение 159%. Войлок из шерсти сравнимой плотности имеет прочность лишь 28,5 *кг/см²*. По описанному способу можно изготавливать разнообразные технич. изделия: технич. сукна для бумагоделательных машин, фильтрующие войлока, прокладки, рукава, шорные войлока, ковры и др. А. Волохина

6П666. **Новые методы нанесения узоров на текстильные и пленочные материалы.** Wojtowicz Boleslav Robert Antoni. New methods of textile or film ornamentation. [The Bradford Dyers' Association Ltd]. Англ. пат. 828947, 24.02.60.—Предлагается усовершенствованный способ получения декоративных эффектов на тканях из ацетатных волокон или их смесей с хлопком и вискозным волокном. Способ состоит в том, что сначала ткань обрабатывают агентом на-

бутанида (напр., диацетатом диэтиленгликоля) с последующим удалением его промывкой водой; затем в набухшем состоянии ткань подвергают горячему тиснению и окрашивают любым способом, при этом в местах тиснения окраска получается более светлой или вовсе отсутствует. Двухцветный эффект можно получить путем предварительного крашения ткани и повторного прессования. Пример. Ткань из триацетилцеллюлозы плюсуют р-ром, содержащим 50 ч. диацетата диэтиленгликоля в 50 ч. воды и выдерживают на воздухе в течение 30 мин. Затем ее промывают холодной водой и без сушки пропускают через каландр, верхний вал которого представляет собой стальной цилиндр с выгравированным рисунком, а нижний — набивной суконный вал. Верхний вал нагревается до 115°. После тиснения ткань окрашивают в ванне, содержащей 1 ч. дисперсола прочного темно-красного B в 99 ч. воды при 70° в течение 10 мин. Получают светло-красный рисунок на темно-красном фоне. О. Славина

**6П667. Способ защиты текстильных волокон от повреждений.**—. Procédé de préservation de fibres textiles. [Nicolas Salkin]. Франц. пат. 1213033, 28.03.60.—Разработан способ защиты текстильных, в частности синтетич., волокон от разрушающего действия света преимущественно в области УФ-лучей, основанный на применении производных бензофенона (I) в водн. р-рах или водн. дисперсиях их р-ров в р-рителях. Кол-во расходуемого I составляет обычно 0,01—5% от веса волокон. Обработку проводят при высокой т-ре, предпочтительно под давлением. Иногда I вводят в растворенном или диспергированном виде в р-р синтетич. смолы, фиксирование которой на волокнах осуществляют затем обычным способом. Пример. Нити найлона обрабатывают при 130° в течение 1 часа р-ром 2,4-диоксибензофенона (2% от веса нитей), после чего промывают дважды водой. Прочность и удлинение после 150 час. облучения на федометре снижаются соответственно для обработанных нитей на 10,5% и 13,1%, а для необработанных — на 54,4—62,1% и 46,5—50,8%. Т. Анцифрова

**6П668. Способ обработки фетровых изделий для придания им водоупорности, прочности и стабильности формы.** Procédé pour l'imperméabilisation, le renforcement et l'indéformabilité d'un article en feutre. [Cie Française des Industries de la Chapellerie (C. O. F. I. C.)]. Франц. пат. 1220604, 25.05.60.—Предлагается способ обработки фетровых изделий (не сшитых), предусматривающий покрытие их составом из в-в, способных полимеризоваться или вулканизоваться, типа натурального или синтетич. каучука. Состав в виде бесцветной или окрашенной пигментом эмульсии, или в смеси с соответствующими в-вами наносят на фетровые изделия на формах или в свободном виде. В двуслойных изделиях из фетра или из фетра и других материалов состав наносят таким образом, что он образует как бы внутреннюю прокладку между обоими слоями. Затем создают условия, способствующие полимеризации (термич. обработка, сушка). Описанная обработка позволяет получать изделия с улучшенными свойствами (водоупорность, стабильность формы, повышенная прочность) при сохранении теплоизолирующих и абсорбирующих свойств, делает излишним в случаях введения в применяемый состав пигментов отдельное крашение изделий, создает возможность использования сырья более низкого качества, а также снижения веса изделий. Т. Анцифрова

**6П669. Способ обработки тканей из виниловых синтетических нитей, обеспечивающий придание улучшенного внешнего вида и повышенной мягкости.** Procédé pour transformer l'aspect et le toucher des filés continus synthétiques vinyliques dans les tissus fabriqués avec ces filés. [Maurice-Marie-Stéphane Joly]. Франц. пат. 1219028, 13.05.60.—Для улучшения свойств синтетич. виниловых нитей и изделий из них нитям предварительно придают добавочную крутку и перематывают их на паковки, не поддающиеся деформации, после чего стабилизируют при т-ре 78° в течение ~45 мин. Затем нити раскручивают до разделения на элементарные нити и перерабатывают в ткань рыхлой структуры, подвергаемую термич. обработке при 70°. При этом элементарные нити приобретают извитость (эффект крепирования) и устойчивый улучшенный внешний вид и мягкость. Кроме того, такую ткань можно дополнительно подвергнуть белению в красильной барке при т-ре 70° с последующим отжимом и сушкой при т-ре 50°. А. Матецкий

**6П670. Способ аппретирования одежды.** Hatcher Roy A. Process for sizing garments. Пат. США 2907676, 6.10.59.—Разработан способ аппретирования одежды при хим. чистке, при котором аппретирующие в-ва (патока, сиирт) добавляют к применяемому органич. р-рителю. В процессе обычной обработки одежда сорбирует введенные в-ва, освобождая от них р-ритель, направляемый на рекуперацию. Одежду выгружают, отжимают и гладят на паровых прессах. Пример аппретирующего состава (АС): 40 ч. воды добавляют к 1 ч. х. ч. глицерина, 2 ч. хлопьев Карбовакса (в-во, состоящее из полиэтиленгликоля и воска с мол. в. 500—600), 7 ч. патоки и 60 ч. денатурированного спирта. Аппретирование по описанному методу способствует значительному улучшению внешнего вида одежды (плотность, блеск, отсутствие складок и др.). Н. Абрамова

**6П671. Способ склеивания отдельных слоев текстильных изделий, не покрытых синтетическими смолами, путем «сварки».** Procédé pour la réunion par soudure d'étoffes textiles, non enduites de matières plastiques et/ou synthétiques avec des matières analogues ou différentes, et produits obtenus par l'application de ce procédé. [Roger Richter]. Франц. пат. 1160938, 7.01.59.—Разработан способ склеивания текстильных тканей, не покрытых синтетич. смолами, основанный на применении «сварки» расплавляемой синтетич. смолой, напр., хлорвиниловой при помещении между электродом электрич. паяльника и тканью изолирующей прокладки из неплавящегося материала (напр., из бумаги или ткани, пропитанной соответствующей синтетич. смолой, в частности бакелитовой). Описанные условия «сварки» обеспечивают сохранность ткани в условиях действия создающейся высокой т-ры. Получаемые изделия находят применение в качестве сидений для мебели, автомобилей и др. Д. Кантер

**6П672. Усовершенствованный способ нанесения волокон ворса (Флока).**—Procédé et dispositif de flocage perfectionné. [Félix Kauer]. Франц. пат. 1199067, 11.12.59.—Разработан способ нанесения длинных волокон ворса на ткани, пленки, кожу и др., состоящий в том, что на материал, покрытый клейким в-вом, насыпают волокна, заряженные статич. электричеством, осуществляя этот процесс в несколько стадий. Напр., волокна, образующие ворс, помещают на периодически встряхиваемую сетку, через которую они свободно падают на движущееся бесконечное полотно, подвергаясь по пути действию электрич. поля, образованного рядом брусков, находящихся под высоким напряжением. Заряженные волокна ориентируются вдоль силовых линий электрич. поля. На бесконечном полотне заряд снимается, и волокна ложатся слоем. С бесконечного полотна волокна падают, проходя второе электрич. поле, дающее волокнам ориентацию, на полотно, поверхность которого покрыта клеящим в-вом. По другому варианту волокна из разрыхлителя подают на кардные валики, придающие им предварительную ориентацию. Затем волокна, проходя по предыдущему электрич. полю, попадают на вращающийся валик, который снимает заряд, образует слой и на-

правляет волокна через второе электрич. поле на обрабатываемое изделие. В. Алипов

**6П673. Нетканые волокнистые изделия.** Wolfrom Robert E. Non-woven fibrous products. [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2915418, 1.12.59.—Разработан способ изготовления нетканых волокнистых изделий, отличающийся тем, что в качестве связующего в-ва для закрепления волокон применяют неплавящееся соединение типа соли, получаемое в результате частичной нейтр-ции аммиаком, летучими аминами или четвертичными аммониевыми соединениями продукта конденсации 40—60 вес. ч. растворимых в органич. р-рителях алкилированных мочевино-, тиомочевино-, меламино- и других аналогичных формальдегидных смол и 40—60 вес. ч. полиэфира со средним мол. в. 800—1500, содержащего —OH и —COOH группы. Полиэфир является продуктом конденсации ароматич. к-ты, напр., алкил-*о*-фталевой (или ее ангидрида), с продуктом конденсации (ПК) смеси одной (или большего числа) алифатич. дикарбоновой к-ты с 5—10 атомами C в молекуле и полнатомного спирта, содержащего ⩾3 OH-группы в молекуле, в соотношении 1,2—1,8 моля полиатомного спирта на 1 моль к-ты. ПК могут быть также модифицированы конденсацией с жирной к-той с 8—30 атомами C при соотношении 2—3,5 моля ароматич. соединения на 3 моля спирта. Преимущество применения названного связующего соединения заключается в том, что оно не окрашивает нетканый материал, исключает применение кислых катализаторов при нанесении на волокно, устойчиво к стирке и хим. чистке. А. Волохина

**6П674. Усовершенствования в области придания огнестойкости изделиям из целлюлозных волокон.** Ward Frank. Improvements in the flame-proofing of cellulose textile materials. [Courtaulds Ltd]. Англ. пат. 835581, 25.05.60.—Для придания огнестойкости изделиям из хлопка, льна, искусств. целлюлозных волокон или смеси их с ацетатным волокном, шерстью и др. предлагается обрабатывать их в водн. р-ре предконденсата аминосмолы и фосфорноамидного эфира с последующей сушкой и термич. обработкой. В качестве катализаторов конденсации применяют фосфат аммония и хлористый магний. Используют следующие смолы: мочевиноформальдегидную, тиомочевиноформальдегидную, меламинформальдегидную или их смеси и следующие эфиры: ди-2-хлорэтиламинофосфонат или ди-2-хлорэтиловый эфир амида фосфорной к-ты, а также хлорметиловый и хлорпропиловый эфиры. Пример. Смесь из 20 *г* меламина, 110 *г* ди-2-хлорэтиламинофосфоната, 80 *мл* 40%-ного $CH_2O$, 120 *мл* воды нагревают до 70°, затем охлаждают. Вискозную штапельную ткань плюсуют этим р-ром, высушивают при 65—75° и нагревают при 150° в течение 5 мин., затем ткань промывают в холодной воде и высушивают. Она содержала 2,5% связанного фосфора и обладала хорошей огнестойкостью. После стирки в $^1/_2$%-ном р-ре мыла при 60° в течение 20 мин., промывки и сушки, на ткани сохранилось 2,1% связанного фосфора. Н. Прыткова

**6П675. Оптические белители.** Dann Otto. Optische Aufhellungsmittel. Пат. ФРГ 1063571, 28.01.60.—Запатентовано применение 1,1-двуокиси 2-арил-4,5-бензтиофена для оптич. беления изделий из шерсти, целлюлозных, ацетатных, полиэфирных, полиамидных и полиакрилонитрильных волокон. Пример. 10 ч. 0,1%-ного р-ра 1,1-двуокиси 2-фенил-4,5-бензтиофена в диоксане вводят в 400 ч. воды, содержащей 1 ч. диспергатора, к полученной суспензии добавляют 3 ч. 10%-ной HCOOH. В полученную дисперсию помещают 10 ч. пряжи из полиэфирного волокна и нагревают в течение 1 часа до кипения, затем прополаскивают и сушат. Получают пряжу с устойчивой белизной. Т. Будкевич

**6П676. Фильтровальный материал.** Painter Erle V., Jr, Strickel William R. Filter media. [Johnson & Johnson]. Пат. США 2834730, 13.05.58.—Патентуется состав и способ произ-ва двухслойного фильтровального материала (ФМ) для молока, состоящего из смеси искусств. волокна и хлопка. Пример: Верхний слой составляет $^2/_3$ общего веса ФМ и состоит на 50% из вискозного штапельного волокна длиной 4 *см* при тонине 5,5 денье с 2, 4—6 витками на 1 *см*, с амплитудой ~0,8 *мм* и длиной волны ~1,6—6,3 *мм*, и на 50% из хлопчатобумажной пряжи со средней длиной волокна 2 *см* и средним диам. 9,9—1,4 μ. Нижний слой состоит из хлопчатобумажной пряжи и служит каркасом для ФМ. Холст пропускают между валами машины, которая покрывает и пропитывает его для склеивания волокон 0,7%-ным водн. р-ром поливинилового спирта. После сушки горячим воздухом листы разрезают на фильтры. Пропитанная клеем наружная часть фильтра содержит 16—33% волокна и ~0,9% поливинилового спирта от общего веса волокна. Вес 1 $м^2$ фильтра ~67,7 *г*. М. Бенсон

**6П677. Способы склеивания, покрытия пленками и пропитки.** Ford Allan Raymond, Kennedy John Robert Arthur, Munro Neil, Standring Norman. Bonding, coating and impregnating process. [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Англ. пат. 828922, 24.02.60.—Для склеивания волокон и тканей из полиэтилентерефталата, а также нанесения пленок на ткани и пропитывания их для придания жесткости и водоотталкивающих свойств, их обрабатывают ароматич. полиэфирами (ПЭ) и сополиэфирами (СПЭ) с т. размягч. 140—230°, производными гликолей ряда $HO(CX)_nOH$, где X = H или $CH_3$, *n* = 2—10, и терефталевой к-той (I), иногда в присутствии других дикарбоновых к-т. ПЭ могут быть получены из: 1,4-бутандиола и I; гексаметиленгликоля и I; 2,2-диметил-1,3-пропандиола и I; СПЭ из этиленгликоля, 1,4-бутандиола и I; этиленгликоля, изофталевой к-ты и I. Эти продукты могут применяться либо в виде р-ров, напр., в хлороформе, либо в виде порошков. Склеивание волокон можно производить, применяя ПЭ и СПЭ в виде порошка, путем контакта их с волокном под давлением в течение 1 мин. при т-ре, на ~10° превышающей т-ру размягчения ПЭ и СПЭ. Для придания тканям водоотталкивающих свойств их погружают в р-р СПЭ в хлороформе и затем подвергают термич. обработке при 200° в течение 5 мин. Допускается применение катализаторов отверждения смол, напр., гидроокисей щел. металлов, алкоксидов, минер. к-т, окисей металлов и солей. Пример получения политетраметилентерефталата с т. размягч. 228°: 100 ч. диметилтерефталата вводят в р-цию со 120 ч. 1,4-бутандиола при 150—220° в присутствии 0,15 ч. катализатора — PbO и выдерживают при этой т-ре в течение 3 час. Полученные продукты подвергают поликонденсации при 250° и давл. 0,5 *мм* рт. ст. в течение 2 час. О. Славина

---

**См. также:** см. разделы «Промышленный синтез красителей», «Искусственные и синтетические волокна» и рефераты: Исследование энтропийных напряжений у различных текстильных волокон 6Р54. Теплота смачивания и сорбция паров целлюлозой 6П458. Новый метод определения целлюлозы 6П466. Определение содержания воды в целлюлозе 6П457. Определение альдегидных групп в целлюлозе окислением $KMnO_4$ 6Д235. Р-ция бромной воды с кератином шерсти 6С150. Реакционная способность дисульфидных связей шерсти 6С160. Влияние отбелки NaOCl на свойства целлюлозы 6П450. Хранение отбельных р-ров 6П452. Определение связей между красителем и целлюлозой 6Р67. Метод очистки пиронина 6С13. Хроматографич. разделение тиазиновых красителей 6С12. Влияние кислорода на вязкость камеди 6П491

## КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

6П678. **Применение электрофореза на бумаге и химического анализа для исследования экстрактов из дермы и шкуры быка.** Deasy C. Paper electrophoresis and chemical analysis of extracts of steerhide corium and of whole steerhide. «J. Amer. Leather Chemists Assoc.», 1960, 55, № 5, 258—271 (англ.).—Изучали растворимые в водн. р-рах солей белки, представляющие практич. интерес для кожевников, так как степень удаления их из шкуры влияет на качество кожи. В экстрактах, полученных при последовательных экстрагированиях дермы рогатого скота 5% NaCl, 0,1 *M* $Na_2HPO_4$ и 0,1 *M* цитратным буфером (pH 3,6), определяли общее кол-во белков и кол-во оксипролина. Для определения белков сыворотки был применен электрофорез на бумаге с использованием метода окрашивания спирт. р-ром бромфенолсинего. Так как окраска полос очень слаба, то для колич. определения был использован метод элюирования. Проводили элюирование с помощью 0,5%-ного р-ра $Na_2CO_3$ и определяли оптич. плотность элюата на спектрофотометре Бекмана при 590 *mμ*. Содержание альбумина в сыворотке определяли аналитически по методу Varley. Глюкопротеины также определяли электрофоретически, но этот метод для глюкопротеинов не дает хороших результатов. До сих пор нет удовлетворительного метода элюирования этих белков для колич. оценки цвета с помощью спектрофотометра. Помимо экстрагирования дермы проводили также экстракцию всей шкуры быка. Экстрагирование проводили 5%-ным NaCl, 0,1 *M* цитратным буфером (pH 3,6), 0,1 *M* $Na_2HPO_3$, а также полунасыщенным р-ром $Ca(OH)_2$ и 10% р-ром $CaCl_2$. Эти экстракты также исследовали электрофоретически. Цитратный буфер является очень хорошим р-рителем для оксипролина, а полунасыщенный р-р $Ca(OH)_2$ — лучшим для определения общего кол-ва белков и глюкопротеинов. С. Бреслер

6П679. **Влияние температуры кристаллизации на температуру сваривания коллагена.** Ghosh S. The influence of the temperature of crystallisation on the shrinkage temperature of collagen. «Bull. Central Leather Res. Inst.», 1960, 6, № 8, 377—379 (англ.).—В настоящее время считают, что сваривание коллагена обусловлено плавлением его кристаллитов. На примере некоторых полукристаллич. высокополимерных соединений установлено, что т-ра начала быстрого плавления связана с т-рой кристаллизации, которая колеблется в зависимости от порядка расположения образующихся кристаллитов. Проверяли правильность этой теории в отношении коллагена, а также влияние т-ры среды, в которой живут рыбы, на т-ру сваривания ($T_c$) рыбьих шкур. Опыты, проведенные на образцах сухожилия крысиного хвоста, подтвердили большую разницу в $T_c$, зависящую от т-ры кристаллизации коллагена этих образцов. На основании полученных результатов сделан вывод, что т-ра воды, в которой живут рыбы, оказывает большое влияние на $T_c$ коллагена их шкур. Вместе с тем нельзя также отрицать влияние содержания оксипролина на $T_c$, так как с его увеличением уменьшается кол-во некристаллич. части, что приводит к повышению т-ры плавления. Кроме того, увеличение числа OH-групп также может обусловить более высокую точку плавления коллагена. М. Люксембург

6П680. **Добавление антибиотиков к соли при консервировании кожевенного сырья.** Sommer S. Dodawanie antybiotyków do soli przy konserwacji skór surowych. [Wg referatu Z. Bayera]. «Przegl. skórzany», 1960, 15, № 5, 123—126 (польск.).—В результате лабор. исследований на образцах шкур опойка с различными антибиотиками в разных кол-вах от веса применяемой соли был выбран антибиотик, который дал наилучшие результаты. Проводили засолку 7 партий по 40 шкур опойка. Контрольную партию шкур хранили при 23,3° и относительной влажности 67,6% в течение 70 дней до начала отмоки. Остальные партии сырья подвергали засолке с применением различных кол-в соли, антибиотиков и с изменением условий хранения. Результаты исследования (потеря влаги шкурами, т-ра шкур, содержание влаги через 14 дней после засолки, содержание соли в шкурах, кол-во бактерий и др.) подтвердили, что применение антибиотиков позволяет снизить кол-во соли на 50% без ущерба для качества сырья и готовой кожи, причем уменьшается кол-во бактерий. Наилучшие результаты дало применение 20% соли и двойного кол-ва антибиотика. Т. Будкевич

6П681. **Потери коллагена в кожевенном производстве.** Stefanović N. N., Michajlov A. N. Ztráty kalagenu v koželužké výrobě. «Kožařství», 1960, 10, № 7, 198—199 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Результаты проведенных исследований способствовали уточнению вопроса о влиянии подготовительных операций на коллаген. Указано, что собственно коллаген заметному нарушению во время проведения отмоки и золения не подвергается. В подготовительных процессах происходит очистка коллагена от всевозможных примесей и подготовка его к последующему дублению. Из резюме авторов

6П682. **К вопросу дубления козлины экстрактами, полученными с применением в качестве восстановителя сульфокислот нафталина. Сообщение 1.** Жила Г. В., Пасько С. П., Котов М. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. легк. пром-сти», 1960, № 3, 96—103.—Исследовали зависимость длительности дубления козлины р-рами хромовых солей, полученных восстановлением хромпика сульфокислотами нафталина, равномерности распределения солей Cr по толщине и величины предела прочности кож при растяжении от основности хромовых солей, т-ры и жидкостного коэф. при дублении. Окончательное формирование волокнистой структуры кожи зависит не только от природы дубильных соков, параметров пикелевания или солевания, но в значительной степени и от последующих обработок. При пролежке кожи происходит дальнейшее связывание и изменение солей Cr, однако этот процесс можно в значительной степени ускорить, применяя соответствующие обработки при дублении и после его окончания. Применение хромнафталинового экстракта при дублении не только сокращает длительность дубления, но способствует более равномерному распределению солей Cr по слоям кожи. Воздушно-сухие образцы, выдубленные хромнафталиновым экстрактом (как с пролежкой после дубления так и без нее), имеют наибольший предел прочности при растяжении. Д. Горин

6П683. **Влияние различных маскирующих веществ в хромовом дублении.** Oono Y., Fukui Y. «Нихон хикаку гидзюцу кёкайси, Bull. Japan. Assoc. Leather Technol.», 1960, 6, № 1, 15—22 (японск.; рез. англ.).—Изучено влияние маскирующих в-в, таких, как формиат, ацетат, тартрат, цитрат, оксалат, фталат, сульфофталат, сульфит, нитрит, сукцинат и адипинат натрия, в кол-вах 0,5, 1, 3, 5 *экв* на атом Cr. Сначала изучали влияние времени старения р-ров на дубящие свойства соли хрома. Маскирующие в-ва, которые сильно увеличивают адстрингентность хромовых комплексов к коже, имеют склонность увеличивать свою реакционную способность при старении. Проводили титрование р-ров хромовых солей с маскирующими в-вами щелочью, чтобы определить кол-ва щелочи, необходимые для нейтр-ции. Так как степень маскировки увеличивается во времени, то кол-во щелочи, требуемое для нейтр-ции, уменьшается, но при применении сульфита и нитрита натрия кривая титрова-

ния не меняется. Значения pH сильно маскированных хромовых р-ров сначала постепенно падают при старении, а затем начинают увеличиваться. Если же применены маскирующие в-ва с большой адстрингентностью, pH непрерывно падает. По поглощению солей хрома изучали также эффект дубления. Продолжительность дубления 1, 2 и 4 дня. При дублении были прибавлены маскирующие в-ва в кол-вах 0,5, 1,0, 3,0 и 5,0 *экв* на атом Cr. По данным этих исследований установлено, что маскирующие в-ва могут быть разделены на две группы: 1) маскирующие в-ва, которые способствуют увеличению адстрингентности комплексов хрома к коже (сульфит, нитрит, адипинат, фталат натрия и др.); При применении этих маскирующих в-в в хромовом дублении, кол-во $Cr_2O_3$ в коже увеличивается, 2) маскирующие в-ва, которые обладают способностью к быстрому проникновению в комплекс: формиат, ацетат, тартрат, цитрат, оксалат натрия и др. Дубящая способность р-ров хромовых солей, к которым эти в-ва прибавлены, снижается с увеличением стабильности комплекса при старении.

С. Бреслер

6П684. **Изучение дубления солями железа. I. Дубящие свойства комплексов железа с органическими кислотами.** Inouye Y., Nihiro H. «Нихон хикаку гидзюцу кёкайси, Bull. Japan. Assoc. Leather Technol.», 1960, 6, № 1, 8—14 (японск.; рез. англ.).—Исследовали дубящие свойства комплексов $Fe^{3+}$ и структуру комплексов, образованных с органич. к-той. Для приготовления дубящих р-ров различные кол-ва муравьиной, щавелевой, малоновой, янтарной, адипиновой, гликолевой, молочной и лимонной к-т прибавляли к р-рам сульфата железа. Эти р-ры выдерживали некоторое время, чтобы кислотные радикалы координировались в комплексе. Основность солей и pH р-ров подводили 2 н. р-ром NaOH. Определяли кол-во различных органич. к-т, необходимое для предотвращения выпадения соединений железа из р-ра при значениях pH 3, 5 и 6,0. Это кол-во рассматривали как меру комплексной активности к-ты. Дубящие свойства этих р-ров определяли путем погружения в них небольших кусочков непикелеванного голья. О дубящем эффекте судили по кол-ву поглощенной соли железа, по т-ре сваривания кожи ($T_c$) и органолептически. Муравьиная и уксусная к-ты обладают меньшей комплексной активностью, но кожи, выдубленные этими комплексами, были лучшими по мягкости и полноте. Щавелевая и малоновая к-ты образуют анионные комплексы с внутрикомплексной связью с одним атомом железа; они слишком устойчивы и не могут взаимодействовать с коллагеном. Поливалентные радикалы, образуя мостики между двумя или более атомами железа, дают основные многоядерные комплексы, которые увеличивают $T_c$ кожи. Максим. $T_c$ кожи, выдубленной сульфатом железа, равна 68°. При дублении янтарными или адипиновыми комплексами железа $T_c$ кожи достигает 75° при pH 2,7. $T_c$ этой кожи не меняется при повышении ее pH с 2,7 до 5,5. Оксиполикарбоновые к-ты, напр., малеиновая, винная и лимонная, и полиоксикарбоновые к-ты, напр., глюконовая, образуют основные комплексы железа, которые устойчивы в областях pH, необходимых для дубления. Кожи имеют значительно более высокую $T_c$, они довольно полные и мягкие, но все же непригодны для практич. целей. Как только повышается pH кожи $T_c$ сильно падает и происходит раздубливание. С лимонной к-той максим. $T_c$ была равна 95° при pH 3,5, 90° при pH 4,0, 85° при pH 5,0 и 78° при pH 6,0.

С. Бреслер

6П685. **Влияние букета дубителей на показатели износоустойчивости жестких кож.** Павлов Л. П., Рубахин В. Н. «Кожевенно-обувн. пром-сть», 1960, № 6, 23—25.—Приведены результаты изучения влияния дубителей на сопротивление сухому истиранию, гигротермич. устойчивость, т-ру сваривания и влагоемкость подошвенных кож. В полупроизводственных условиях проводили опыты дубления смесями различных дубителей (дубовый, ивовый и еловый экстракты и синтаны № 4, СПС, НК). Выдубленные и отделанные кожи подвергали хим. анализу и физ.-мех. испытаниям. Растительные дубители по положительному влиянию на сопротивление сухому истиранию располагаются в ряд: ива — дуб — ель. По влиянию на показатель гигротермич. устойчивости растительные дубители располагаются: в той же последовательности ива > дуб > ель. По влиянию на влагоемкость они располагаются в последовательности: ива ⩾ дуб ⩾ ель. Для получения износоустойчивой кожи следует ограничить применение сухого елового экстракта (⩽ 15—20%). Наиболее положительное влияние на износоустойчивость оказывает применение жидкого корьевого ивового экстракта; сухой дубовый экстракт дает несколько худшие результаты. Синтан НК отрицательно влияет на качество кожи, снижая гигротермич. устойчивость и увеличивая влагоемкость кожи. Применение его должно быть строго ограничено. Повышение содержания жира положительно сказывается на гигротермич. устойчивости и влагоемкости кожи.

Д. Горин

6П686. **Применение экстракта сумаха при обработке свиных кож.** Gložic Berislav. Primjena rujevog ekstrakta kod prerade svinjskih koža. «Koža i obuća», 1960, 9, № 3, 73—77 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.).—Приведена характеристика свиного сырья и указана возможность его применения для произ-ва кожи. Рассмотрена технология произ-ва и даны методики обработки свиной кожи в Югославии. Обращено внимание на дубление этих кож экстрактом сумаха.

Т. Б.

6П687. **О химических показателях процесса образования замшевой кожи.** Петров И. С., Воропонов П. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. легк. пром-сти», 1960, № 3, 104—113.—Для того, чтобы найти показатель, который мог бы характеризовать степень продубленности замши, было изучено дубление производственных партий замши из овчины и оленьих шкур. В голье определяли влажность, жир и т-ру сваривания, в полуфабрикате и готовой коже — влагу, т-ру сваривания, свободный и связанный жир, свободные и связанные оксикислоты. Пробы для анализа отбирали каждые 24 часа. В конце дубления т-ра сваривания замши снижается, особенно в тех случаях, когда полуфабрикат подвергается продолжительной тепловой обработке с низкой влажностью в конце дубления. Т-ра сваривания не может служить показателем продубленности замши. Линейная усадка образцов при сваривании в результате замшевания уменьшается. Содержание связанного жира и оксикислот не может служить достоверным показателем процесса дубления. Суммарное содержание жира и оксикислот в полуфабрикате в течение процесса дубления остается приблизительно равным исходному кол-ву заданного жира. Показателем нормального хода дубления может служить отношение кол-ва оксикислот к кол-ву жира. На основании осмотра и органолептич. оценки образцов кожи установлено, что в процессе дубления замши по новому методу в барабане существует известный интервал времени, ~24 час., когда дерма претерпевает резкое качеств. изменение, превращаясь из голья в кожу. Формируясь в процессе дубления, эта кожа лишь постепенно улучшает свои свойства.

Д. Горин

6П688. **Жировые смолообразные пятна и опыты окисления.** Gastellu Ch., Durande-Ayme B. Repousses grasses résinoides et essai d'oxydabilité. «Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir», 1960, 22, № 3, 47—59 (франц.).—Изучали образование жирных нале-

тов на юфти хром-растительного дубления, выработанной в заводских условиях. Жирование производили погружением образцов кожи на 20 мин. в жировальную смесь при 35—40° с последующей ручной разбивкой до полного проникания жира в кожу. Прожированные кожи выдерживали для сушки в темном шкафу при т-ре ~20° без обмена воздуха. Жировальную смесь готовили а) из медицинского трескового жира с точно установленной аналитич. характеристикой, б) из технич. трескового жира со стандартной аналитич. характеристикой, в) из технич. рыбьего жира. Смеси составляли с прибавлением дегры и сала. Наблюдения за кожей показали уже через 1,5 месяца хранения образование пятен в виде белых капель, более сильно выраженных на кожах хром-растительного дубления по сравнению с кожами чисторастительного дубления. Через 4,5 месяца кожи, имевшие незначительный налет, мало изменились, но на кожах, имевших более значительные пятна, образовались крупные жировые пятна. Жирование одной дегрой не вызывает появления пятен, а рыбий жир технич. (йодное число 116) дает небольшие пятна. Медицинский и технич. тресковые жиры в равной степени способствуют образованию пятен. Учитывая возможную корреляцию между образованием смолоподобных жирных пятен и способностью жиров к замшеванию, определяли окисляемость жиров с помощью модифицированного аппарата Mackey. Наиболее окисляемые жиры дают самые большие жировые налеты, в то время как слабо окисляемая дегра налетов не дает. Установлено также, что прибавление минер. масла к дегре, начиная с дозировок 7,5% и выше, снижает окисляемость жировой смеси и ее способность давать жировые налеты. Такое же действие оказывают антиоксиданты (напр., фенил-β-нафтиламин). Применение антиоксидантов для предохранения кожи от жировых налетов рекомендовать нельзя, так как они со временем легко разрушаются. Прибавление к жировальной смеси минер. масла дает хороший эффект даже при очень длительном хранении кожи. М. Люксембург

**6П689. О механизме формующего действия токов высокой частоты на кожу.** Шейнис Е. С., Васильев С. С. «Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти», 1960, сб. 16, 85—88.—Приведены результаты опытов, поставленных для изучения явлений, происходящих внутри кожи при интенсивном генерировании в ней тепла в результате действия токов высокой частоты (ТВЧ). Высказана гипотеза о том, что в увлажненной коже, подвергнутой действию тепла, особенно «ударному» тепловому воздействию ТВЧ, происходит экстракция тех в-в, которые после удаления влаги склеивают кожевые волокна. Поэтому деформированная кожа, подвергнутая действию ТВЧ, сохраняясь в деформированном состоянии, не теряет своих качеств, что подтверждается исследованием ее физ.-мех. показателей до и после облучения ТВЧ. Д. Горин

**6П690. Характеристика качества свиной хромовой кожи и полуфабриката по объемному выходу.** Джанашия Г. И., Чернов Н. В. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. легк. пром-сти», 1960, № 3, 89—95.—Предложено применять показатель объемного выхода (ОВ) для объективной характеристики качества кожи. Установлено, что величина ОВ изменяется во всех процессах произ-ва и неравномерна по топографич. участкам кожи. Величина ОВ приобретает максим. значение в процессе золения. Повышение т-ры золения (до 28—30°) и предварительная намазь повышают уровень максим. значения ОВ. Характеристику золеного голья по ОВ можно применять для установления правильности подготовки голья в процессе золения. Установлена зависимость между важнейшими физ.-мех. показателями и ОВ кожи. С повышением ОВ кожи предел прочности и жесткость ее при растяжении понижаются, а относительное удлинение возрастает. Из резюме авторов

**6П691. Современные требования обувщиков и потребителей к стелечной и верхней коже.** Huggett L. P. Some present-day requirements of shoe manufacturers and wearers for insole and upper leathers. «J. Soc. Leather Trades' Chemists»,1960, 44, № 6, 271—285 (англ.).—Как обувщики, так и потребители предъявляют к стелечной и верхней коже ряд требований, причем требования потребителей и обувщиков не всегда совпадают. Подробно рассмотрены эти требования. Качество готовой кожи тесно связано с ее хим. и физ. свойствами, поэтому рассмотрены методы определения этих свойств. С. Бреслер

**6П692. Возникновение отдушистости в верхней обувной коже при действии клея, растяжения (затяжка заготовок) и приклеивания подкладки.** Ackermann W. Die Entstehung von Losnarbigkeit bei Schuhoberleder durch Zusammenwirkung von Dehnung (Zwicken), Unterklebung mit Futterleder und Klebstoff. [Vorschlag einer Prüfmethode]. «Leder», 1960, 11, № 6, 152—153 (нем.).—Отдушистость кожи может появиться не только в процессах кожевенного произ-ва, но также и на обувной ф-ке. Бывают случаи, когда из кожи с плотным лицевым слоем получают детали, которые в местах сгибания при ходьбе становятся отдушистыми и даже расслаиваются. Причиной этой отдушистости является клей или способ его применения на обувной ф-ке. Такая порча особенно характерна для тонких мягких кож (шевро, тонкий бокс) и чаще всего для лаковой кожи. Влияние клеев определяют обычно склеиванием кожи с подкладкой и сушкой, после которой проверяют отдушистость кожи. Если даже склеенная с подкладкой кожа при сгибе не дает морщин, то в обуви она может стать сильно отдушистой после операции затяжки. В подтверждение этого приведено описание опытов с лаковой кожей, которую испытывали после склеивания с подкладкой, после нанесения клея на бахтарму или же без подкладки и без нанесения клея. Отдушистость кожи появляется в результате одновременного действия трех факторов — необратимого удлинения, утолщения кожи при приклеивании подкладки и затвердевания бахтармы от клея. Клеи, сохраняющие при сушке свою эластичность, вызывают меньшую отдушистость. Для выбора подходящих клеев или способа их нанесения рекомендуется производить следующие испытания. К полоскам кожи длиной 15 *см* и шириной 3 *см* подклеивают подкладку по принятому на ф-ке методу. После сушки полоску растягивают на динамометре Шоппера в течение 5 мин. до удлинения 20%. После того как полоска приходит в равновесное состояние ее испытывают на отдушистость обычным способом. М. Люксембург

**6П693. Сопротивление истиранию подошвенной кожи из свиных шкур.** Тертерян Э. А. «Кожевенно-обувн. пром-сть», 1960, № 6, 21—23.—Исследовали изготовленные по единой методике подошвенные кожи из тяжелых свиных шкур. Кожи изготовляли в виде половинок; разрез проводили в поперечном направлении, разделяя на воротковую и огузочную части. В каждой из этих частей вырубали по одному образцу, расположенному около края разреза. Образцы испытывали на сопротивление истиранию на машине МИНХ. Результаты исследования показали, что сопротивление истиранию огузочной части кожи из тяжелых свиных шкур несколько ниже, чем у подошвенной кожи из шкур крупного рогатого скота. Это свойство кожи из свиных шкур в значительной степени зависит от топографич. участка: в воротковой части сопротивление истиранию значительно ниже, чем в огузочной. Рекомендуется перерабатывать на подошвенный товар лишь огузочную часть шкуры с уточнением размера ее путем более подробного дополни-

тельного исследования сопротивления истиранию топографич. участков кожи. Характер сопротивления истиранию подошвенной кожи из свиных шкур такой же, как из шкур рогатого скота: с увеличением числа циклов истирания сопротивление истиранию 1 *мм* толщины кожи растет. Из резюме автора

6П694. **Электронный прибор для определения влажности жестких кож.** Щукин А. И., Якобишвили А. З. «Кожевенно-обувн. пром-сть», 1960, № 6, 33—35.—Приведено описание работы и схема влагомера ВК-02, с помощью которого можно за 1—2 мин. определять без вырезки образцов влажность кожи и полуфабриката в интервале 10—30%. Для повышения точности прибора весь интервал измерений разбит на 3 диапазона (в %): 10—15, 15—20 и 20—30. Шкала прибора отградуирована в процентах влажности. Принцип действия прибора основан на зависимости между содержанием влаги в коже и ее электрич. сопротивлением, измеряемым с помощью игольчатого датчика по электронной ламповой схеме. Д. Г.

6П695. **Практическое определение некоторых конденсированных таннидов в коже методами хроматографии и фотометрии.** Roux D. G. The practical identification of some condensed tannins in leather by chromatographic and photometric methods. «J. Amer. Leather Chemists Assoc.», 1960, 55, № 5, 272—284 (англ.).—Описаны методы определения некоторых конденсированных таннидов (Т), имеющихся в подошвенной, хромрастительной и «протравленной» хромовой верхней коже. Методы основаны на применении обычной хроматографии на бумаге в сочетании с селективным проявлением и выделением антоцианидинов из конденсированных Т. Применяемая для идентификации Т в коже техника исследования зависит от конц-ии Т в коже, их предварительной хим. обработки (бисульфирование) и присутствия солей в коже. В подошвенных кожах содержание Т велико, причем большое их кол-во сорбировано на волокнах. Т легко экстрагируются метанолом, смесью метанола с водой или ацетона с водой. Экстрагируемые в-ва можно исследовать методом двумерной хроматографии. Присутствие солей как правило не препятствует миграции экстракта при хроматографировании на бумаге, но при избытке солей они должны быть отделены. Для этого экстракт сушат при 105° в течение 2 час. и экстрагируют абс. спиртом (этиловым или метоловым). Сульфитирование экстрактов меняет обычно наблюдаемое на хроматограмме распределение. В таких экстрактах присутствует соединение, не передвигающееся в спирт. р-рителе и перемещающееся с фронтом р-рителя в направлении воды. Оно представляет собой продукт присоединения бисульфита к дубителю. Для квебрахо наблюдается широкая зеленовато-желтая полоса флавонолов. Они легко могут быть обнаружены с помощью двумерных хроматограмм. Дополнительным подтверждением является образование антоцианидиновых пигментов, когда в Т находятся лейкоантоцианидины. В хромовой коже с растительным додубливанием конц-ия Т невелика и их сродство к обработанному солями хрома коллагену обычно затрудняет экстракцию. В этих случаях дробная экстракция не меняет характера образованных антоцианидинов, однако распределение компонентов Т на двумерной хроматограмме обычно плохо выражено. Сродство таннидов к хромовой коже настолько велико, что в слабо «протравленной» хромовой коже они кажутся необратимо связанными. В этих случаях полный гидролиз коллагена в условиях, используемых для лейкоантоцианидиновых р-ций, приводит к образованию прозрачного р-ра, в котором определяются образованные антоцианидины. Экстракты мимозы и квебрахо дают при обработке спиртом с HCl в соответствующих условиях легко распознаваемые пятна антоцианидинов. Экстракт каштана не дает лейкоантоцианидиновой р-ции и трудно поддается определению. Экстракты мангрове и дуба дают лейкоантоцианидиновую реакцию. С. Бреслер

6П696. **Исследование ивовых экстрактов с применением метода хроматографического распределения на бумаге.** Миронов Ф. В., Шестакова И. С. «Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти», 1960, сб. 16, 48—61.—Исследовали: экстракт из свежего корья ивы и его фракции, экстракт из лежалого корья без гнили и плесени, полученный при 110—112° в хвостовом диффузоре и сульфитированный с увеличенным расходом сульфита и его фракции, а также экстракт из корья с гнилью и плесенью, полученный при 110—112° в хвостовом диффузоре и его фракции. Экстракты показали значительное различие по ряду показателей (вязкости, растворимости в этаноле, этилацетате и т. д.) и кожевенно-технологич. свойствам. Приведены данные по исследованию этих экстрактов методом хроматографии на бумаге с применением в качестве р-рителя *н*-бутилового спирта, уксусной к-ты и воды (40 : 12 : 29), а в качестве проявителя солянокислого ванилина. Экстракт из свежего корья дает на хроматограммах лучшее разделение компонентов, чем экстракты из лежалого корья. Между степенью разделения на хроматограммах и кожевенно-технологич. свойствами экстракта имеется определенная зависимость. Снижение степени разделения сопровождается ухудшением кожевенно-технологич. свойств. В составе ивового экстракта обнаружен *d,l*-галлокатехин. Основная причина снижения кожевенно-технологич. свойств экстрактов из лежалого сырья заключается, видимо, в том, что большинство входящих в экстракты в-в подвергается действию ферментов и окислению, как при гниении корья, так и при экстрагировании при повышенных т-рах хвостового диффузора. Д. Горн

6П697. **Экстракты из еловой коры, свойства и структура веществ, содержащихся в этих экстрактах.** Kotásek Zdeněk, Kolar Jaroslav. Extrakty smrkové kůry a vlastnosti i struktura jejich složek. «Kožařství», 1960, 10, № 7, 203—204; № 8, 235—237 (чешск.).—Добыча еловой коры имеет большое значение ввиду отсутствия иного сырья для экстрактовой пром-сти. В связи с развитием кожевенной пром-сти возрастает потребность в дубителях. Рассмотрен процесс экстракции еловой коры. Дана краткая характеристика сульфитной экстракции с добавлением сульфита натрия. Такие экстракты имеют преимущество перед обычными еловыми экстрактами, так как их диффузия в кожу происходит быстрее. Приведены данные по технологии сбора и хранения коры. Указано, что на свойства коры и экстрактов в гораздо большей степени влияет способ добычи и хранения коры, чем ее происхождение. Рассмотрены данные о строении наиболее важных полифенольных составляющих и таннидов еловой коры. Указано на необходимость дальнейшего исследования в области растительных дубителей, особенно еловой коры. Ф. Нарина

6П698. **Изучение ароматических сульфонатов как синтетических дубителей.** Otsuka Yoshiji. «Кобэ сёсэн дайгаку киё. Дайнируй, Rev. Kobe Univ. Mercant. Marine. Part 2», 1960, № 7, 131—136 (японск.; рез. англ.).—Результаты опытов по применению ароматич. сульфонатов в качестве синтетич. дубителей показали, что наиболее эффективными из таких дубителей являются продукты конденсации формальдегида с сульфокислотами фенола и *м*- или *п*-крезола типа диоксидифенилметансульфокислоты. Комплексное соединение сульфофталевой к-ты и железа дает кожу глубокого красно-коричневого цвета, стойкую, хорошего качества, подобную коже растительного дубления. Комплексное соединение сульфофталевой к-ты и хрома улучшает полноту кожи и дает гладкий и мягкий лицевой слой. С. Бреслер

**6П699. Полностью использовать резервы промышленности искусственной кожи.** Алексеенко В. И., Копыл А. Н. «Кожевенно-обувн. пром-сть», 1960, № 8, 4—7

---

**6П700. Способ изготовления и применения жирующих веществ, не придающих запаха коже.** Pogány János. Eljárás szagmentes hatást biztosító bőrzsírozó anyagok előállítására és felhasználására. [Lardoline Kőolajipari Vállalat, Fehér István, Vágó György, Réti János]. Венг. пат. 145918, 31.12.59.—Исходным сырьем является церезин, содержащий 20—40% масла, с т. капл. > 58° (65°) и мол. в. > 400. Вначале церезин подвергают очистке серной к-той при 50—60°. Кол-во конц. $H_2SO_4$ или моногидрата 5—45%; это кол-во добавляют 3—8 порциями, выпуская каждый раз кислый гудрон; кислый продукт обрабатывают при 130—140° отбеливающей землей и нейтрализуют щелочью, лучше $Ca(OH)_2$; очищ. церезин окисляют воздухом при 135° в присутствии 0,2% $KMnO_4$ до кислотности 30—50 *мг* KOH на 1 *г*; окисленный продукт сульфируют при 50—70° 15—30% (23%) конц. $H_2SO_4$ и, после повторной промывки, нейтрализуют NaOH или KOH или (лучше) их смесью. Можно также смешивать часть полученного продукта окисления с «обычным», неочищ. продуктом окисления и их смесь сульфировать с последующей полной или частичной нейтр-цией. По другому варианту продукт сульфирования очищ. церезина смешивают с нейтрализованным продуктом окисления маслосодержащего церезина и смесь применяют в таком виде или после частичного или полного ее превращения в Al-соли. С. Розенфельд

**6П701. Способ получения хромового экстракта для дубления кожи.** Sentek Antoni. Sposób otrzymywania brzeczki chromowej do garbowania skór. Польск. пат. 40496, 10.12.57.—В дополнение к польск. пат. 33690 запатентован способ получения хромового экстракта в виде порошка распылением сваренного жидкого экстракта в спец. сушильной камере, через которую одновременно пропускают нагретый воздух. Т. Будкевич

**6П702. Способ отделки хромовых кож.** Pektor Vladimír, Hůla Lumír. Způsob úpravy chromitých usní. Чехосл. пат. 89150, 15.03.59.—Полнота хромовых кож в первую очередь зависит от свойств сырой шкуры и лишь в небольшой степени от применяемых в дублении соков. Наполнение хромовых кож метилолмочевиной обусловливает их жестеобразную ощупь, которую не удается устранить жированием натуральными или сульфированными маслами. При импрегнировании кожи дициандиамидными смолами, которые пропитывают кожу через всю ее толщу, наблюдается чрезмерная мягкость, доходящая до губчатости. Вышеуказанные недостатки устраняются предложенным способом отделки хромовой кожи, который заключается в том, что кожу отделывают сначала катионной дициандиамидной смолой, а затем метилолмочевинной смолой в комбинации с эмульгатором, напр. с сульфированным маслом. Пример. Красильная ванна 150%, т-ра 55°; катионного жирующего в-ва 4,4%, вращение 45 мин.; дициандиамидной смолы 2,0%, вращение еще 20 мин.; метилолмочевинной смолы 5%, сульфированного жира 1% и вращение 20 мин. В первой фазе катионная дициандиамидная смола наполняет хромовую кожу по всей ее толщине. Во второй фазе происходит осаждение этого наполнителя метилмочевинной смолой, которая одновременно смягчается дициандиамидной смолой и сульфированным маслом. Последнее осаждается катионной смолой. Взаимным осаждением этих в-в в межфибриллярных промежутках достигается требуемая степень уплотнения волокон кожи. Кожа получается не жесткой, умеренно упругой и сохраняет характер хромовой кожи. Этим методом отделки достигают избирательного наполнения рыхлых участков кожи, причем ее физ. свойства, особенно паро- и воздухопроницаемость, не изменяются. М. Люксембург

**6П703. Способ очистки мехов после их крашения окислительными красителями.** Brugger Frigyes, Páis László, Fehér István. Eljárás oxidációs színezékkel festett szőrméknek színezés utáni tisztítására. [Bőr-, Cipő-, Szőrmeipari Kutató Intézet]. Венг. пат. 145709, 15.12.59.—Предлагается очищать окрашенный мех от прилипающих к нему (в результате крашения) пылевидных красящих в-в промывкой в разб. (0,05—0,5%-ном) р-ре органич. или минер. к-ты ($H_2SO_4$, HCl, HCOOH и т. д.), константа диссоциации которой $> 10^{-5}$; за кислотной промывкой следует промывка слабым щел. р-ром. Напр., после промывки овчины, окрашенной в коричневый цвет, ~0,2%-ной $H_2SO_4$ в течение ~10 мин. ее промывают в течение такого же отрезка времени водой, содержащей в 1 *л* 2 *мл* 25%-ного $NH_4OH$, и сушат; после такой обработки мех не окрашивал белую бумагу; обработка с той же целью в барабане с опилками длится > 5 часов. С. Розенфельд

**6П704. Способ получения синтетических дубителей.** Усачев А. А., Метрик Г. Л., Зиминова Н. И., Яковенко Г. З. Авт. св. СССР, 129782, 1.07.60.—Для получения дубителей, пригодных для дубления белых обувных и галантерейных кож, предложено конденсировать ксилит и фенол с формальдегидом в присутствии синтетич. жирных к-т $C_7 - C_9$ (или без них) и катализаторов — ортофосфорной или борной к-ты или их смеси. Выдубленные этими дубителями кожи имеют белый цвет, который не изменяется при отделке и хранении. Дубители можно применять для выработки окрашиваемых обувных и галантерейных кож, а также в смеси с растительными и другими синтетич. дубителями при произ-ве юфти и кож для низа обуви. Пример. 2 моля ксилита, 1 моль фенола, 2,9 моля формальдегида, 0,75 моля синтетич. жирных к-т $C_7 - C_9$, 10 *г* ортофосфорной к-ты и 4 *г* борной к-ты загружают в реактор, снабженный мешалкой, нагревательным устройством и вакуум-насосом для удаления воды, образующейся в процессе конденсации. Смесь нагревают до 70—80°, затем пускают в ход мешалку и вакуум-насос. Через 8—10 час. процесс конденсации заканчивают. Полученный продукт должен содержать ⩽0,5% свободного фенола или формальдегида и смешиваться с водой в любых отношениях. Можно получать дубитель и без применения синтетич. жирных к-т. При этом на 1 моль ксилита берут 1,4 моля фенола и 1,33 моля формальдегида, а также 5 *г* ортофосфорной к-ты. Голье дубят в 50—60% воды при 20—25° в течение 8—12 час.; дубитель дают в разбавленном виде (1 : 2) через полую ось в барабан при pH 4—4,5; корректирование pH проводят при помощи $Na_2CO_3$ или NaOH. Расход дубителя 15—20% от веса голья. Т-ра сваривания кож после дубления ⩾ 78°. Д. Горин

**6П705. Метод производства казеина, практически не содержащего витамина $B_{12}$.** Kissel George. Method of producing casein substantially free of vitamin $B_{12}$. [National Dairy Products Corp.]. Пат. США 2853479, 23.09.58.—Новый способ произ-ва казеина, почти не содержащего витамина $B_{12}$, состоит в том, что витамин $B_{12}$ отделяют от казеина в процессе осаждения из р-ра. Щел. р-р, содержащий 1—10% белка (предпочтительно < 5%), нагревают 3 часа при т-ре 90—100° (лучше 90—92°), добавляют воду в кол-ве, достаточном для снижения конц-ии казеина до 2,0—2,5%, затем добавляют к-ту при т-ре 38—52°, снижая pH до 4,4—4,7 (точнее 4,49—4,51). Осадок промывают холодной водой и высушивают. Пример. 200 *г* казеина заливают 4 *л* воды и при т-ре 92° добавляют NaOH до получения р-ра казеината с pH 6,5. Р-р выдерживают при этой т-ре 10 мин. и добавляют р-р

HCl до установления pH 4,5 и осаждения казеина. Жидкость, содержащую почти весь витамин $B_{12}$, декантируют. Осадок охлаждают 3 *л* холодной воды, промывают и высушивают. Содержание витамина $B_{12}$ снижается с 0,032 до 0,002 *μг* на 1 *г* белка. Видоизменением способа является осаждение казеина из аммиачного р-ра, нагревание в течение 1 часа и осаждение уксусной кислотой. А. Годель

6П706. **Способ получения глобулина, применяемого в текстильной промышленности.** Földes Pál, Dévényi Tibor, Sajgó Mihály, Lakner Kálmán. Eljárás textilglobulin előállítására. [Textilipari Kutató Intézet]. Венг. пат. 145799, 15.12.59.— Предложен способ получения глобулина (Г) с пространственной структурой, отвечающей требованиям произ-ва искусств. волокна. Коагулирование Г из экстракта исходного материала осуществляют 9—10%-ным р-ром $H_2SO_4$ при pH 3—3,5 с повышением pH после осаждения Г до 4—5 добавлением разб. р-ра NaOH или KOH; размол Г рекомендуется вести после фильтрования, промывки водой и повторного фильтрования во влажном состоянии (влажность 30—40%); можно высушить Г и измельчать его в виде водн. суспензии при 50—60° в распылительной башне. Пример. 1 *кг* зерен подсолнечника (в размолотом виде) дважды перемешивают с 5 *л* 10%-ного р-ра NaCl и прессуют; к полученным ~7 *л* 2,5%-ного р-ра Г прибавляют ~42 *мл* 10%-ной $H_2SO_4$ до pH 3—3,5 и, после коагуляции Г, разб. р-р KOH до pH 4,5—5; после фильтрования, промывки и повторного фильтрования Г сушат горячим воздухом до влажности 40%, измельчают до тонкого порошка и сушат до влажности 16%; при этом получают 200 *г* Г. С. Розенфельд

---

**См. также:** Строение и свойства белков: коллагена 6С129, 6С130, 6С131, 6С132, 6С134; желатины 6Б720; кератина 6С159, 6С160. Красители для крашения кожи 6Л226. Полимеры для отделки кожи 6П141, 6П150, 6П162. Методы анализа 6Д153. Природные дубильные в-ва 6С672. Переработка белков 6П131. Сточные воды кожевенной пром-сти 6И268

# Р. ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, М. М. Котон, Ю. С. Липатов*

6Р1. **Прогресс в изучении высокополимеров. Обзор международного симпозиума JUPAC по макромолекулярной химии.** Goodman I. Steady progress with high polymers. Review of I. U. P. A. C.'s international symposium on macromolecular chemistry. «Chem. Age», 1960, **84**, № 2147, 351—352 (англ.).— Обзор докладов на международном симпозиуме по макромолекулярной химии в 1960 г. Автор особо отмечает большое развитие работ в Советском Союзе в области создания полимеров с полупроводниковыми свойствами и полимеров, устойчивых при весьма высоких т-рах, а также широкое применение метода электронного парамагнитного резонанса. И. Слоним

6Р2. **Прогресс в области химии и структуры макромолекулярных соединений.** Champetier G. Récents progrès sur la chimie et la structure des macromolécules organiques. «Silicates industr.», 1960, **25**, № 7-8, 327—334, A, B (франц.; рез. англ., нем.).— Обзор.

6Р3. **Энергетический спектр в нулевом силовом поле для полимерной модели.** Langebartel R. G. Energy spectrum in a zero force field for a polymer model. «J. Phys. Chem.», 1960, **64**, № 6, 773—777 (англ.).—Путем решения ур-ния типа ур-ния Шредингера найден энергетич. спектр для полимерной цепи, находящейся в нулевом внешнем поле, в одно-, двух- и трехмерном случаях. Рассматривается свободно сочлененная цепь, состоящая из невесомых звеньев постоянной длины, соединяющих частицы одинаковой массы. О. Птицын

6Р4. **Взаимодействие крахмал — йод — йодид. Часть I. Спектрофотометрические исследования.** Thoma John A., French Dexter. The starch—iodine—iodide interaction. Part I. Spectrophotometric investigations. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 16, 4144—4147 (англ.).—Исследовали взаимодействие мальтодекстринов и полимальтозидов с йодом в р-ре KJ. Показано, что декстрины с *G* (кол-во глюкозных звеньев) ⩾6 образуют в этих условиях фотометрически регистрируемые комплексы. Спектры поглощения трийодидных комплексов идентичны спектрам свободного иона $J^{3-}$ и поэтому не могут регистрироваться визуально. Декстрины с *G* ⩾9 образуют полийодные комплексы с усиливающимся поглощением и смещением максимума в сторону видимого спектра. Видимые окрашенные комплексы возникают при *G* ⩾ 15 и выше. При указанном *G* комплексы приобретают пурпурную окраску, постепенно переходящую в обычную синюю «йод-крахмальную». Наличие ионов $J^-$ необходимо для образования таких комплексов в р-рах гликогена и амилозы. Сравнение поведения 6-членного циклодекстрина Шардингера и нативной амилозы показывает, что предсуществование 6-членных циклов необходимо для образования йодного комплекса. Очевидно, ионы $J^-$ или $J^{3-}$ способствуют переходу амилозы в спиральную конфигурацию, после чего лишь образуется синий комплекс. В р-рах $J_2$ без KJ эта р-ция не идет, из чего следует, что нативная амилоза имеет конфигурацию статистич. клубка. С. Ф.

6Р5. **Спектры электронного парамагнитного резонанса некоторых полимеров, облученных при 77° К.** Libby D., Ormerod M. G., Charlesby A. Electron spin resonance spectra of some polymers irradiated at 77° K. «Polymer», 1960, **1**, № 2, 212—218 (англ.).—Образцы ряда полимеров облучали в вакууме при 77° К жесткими электронами на ускорителе Ван де Граафа (2 *Мэв*, 0,5 *квт*) и при этой т-ре снимали спектры ЭПР. Предполагают, что при этих т-рах молекулы полимеров и модельных в-в достаточно неподвижны, чтобы можно было уловить первичные продукты облучения. Исследованы растянутый и нерастянутый полиэтилен, изотактич. полипропилен, тетратриаконтан $C_{34}H_{70}$, 17-пентатриаконтан $C_{35}H_{70}$, гексаметилентетракозан $C_{30}H_{62}$, *цис*-1,4-полибутадиен и *транс*-1,4-полибутадиен. Во всех случаях идентификация радикалов осуществлялась сравнением их спектров ЭПР с рассчитанными теоретич. кривыми поглощения. Путем сравнения полученных спектров со спектрами ЭПР определенных модельных в-в и теоретич. расчетами было установлено, что спектры ЭПР мало зависят от длины цепей или их ненасыщенности, но в сильной степени зависят от присутствия метильных боковых групп. Ю. Липатов

**6Р6. Определение «микротактичности» в цепях полипропилена методом поляризованных инфракрасных спектров.** Волчек Б. З., Роберман Ж. Н. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 8, 1157—1161 (рез. англ.) С целью определения микротактичности цепей полипропилена (I) исследованы поляризованные ИК спектры в области 3000—2800 *см*$^{-1}$ образцов I. Иссле

довали пленки I, полученные из р-ров I в кипящем декалине и растянутые при 150—160°, а также пленки I, полученные из р-ров I в гексане при 20° и растянутые при ~20° Максим. растяжение достигало 1000—1200%. Неполяризованные ИК-спектры образца I, приготовленного на катализаторе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ и полученного из р-ра в гексане, и образца I, приготовленного на $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ и полученного из р-ра в кипящем декалине, практически совпадают, но поляризованные ИК-спектры заметно отличаются. Для образца, полученного из р-ра в кипящем декалине (степень кристалличности, определенная рентгеновским методом, ~65%), полосы 2845 и 2970 $см^{-1}$ имеют параллельный дихроизм $D_{\parallel} > D_{\perp}$, а полосы 2926, 2950 и 2875 $см^{-1}$ — перпендикулярный $D_{\perp} > D_{\parallel}$. Полоса 2970 $см^{-1}$ в растянутом образце расщепляется на две взаимно перпендикулярные компоненты. Отношение дихроизма полосы 2926 $см^{-1}$ $M_1 = D_{\perp}/D_{\parallel}$ к дихроизму полосы 2845 $см^{-1}$ $M_2 = D_{\parallel}/D_{\perp}$ не зависит от растяжения образца и равно 1,24. При этом рассматриваемые полосы не являются «полосами кристалличности», так как отношение их оптич. плотностей не меняется при нагревании образца от 18 до 195° (т-ра плавления 175°). Для аморфного образца I, полученного из р-ра в гексане, $M_1/M_2 \simeq 1$. Для других кристаллич. образцов I, полученных на $TiCl_3 + Al$ (*изо*-$C_4H_9)_3$ и $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ (степень кристалличности 45—57%), $M_1/M_2 = 1{,}28—1{,}63$, так что это отношение чувствительно к микротактичности. На трех образцах показано, что отношение оптич. плотностей полос 2926 и 2845 $см^{-1}$ (с учетом эффекта ориентации) уменьшается в ~1,5 раза при растяжении, что может быть объяснено увеличением содержания поворотных изомеров, соответствующих более вытянутой цепи. О. Птицын

**6P7 К вопросу о конформации растягиваемой полимерной цепочки.** Колбовский Ю. Я. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 8, 1144—1147 (рез. англ). Общий метод Маркова решения задачи о случайных блужданиях частицы с большим числом шагов и одинаковым для всех шагов распределением по длине и направлениям применен к получению функции распределения $W(h)$ для расстояния $h$ между концами полимерной цепи, растягиваемой внешней механич. силой. На основании $W(h)$ получены следующие ур-ния для средних квадратичных проекций $\vec{h}$ на направление силы: $\overline{h}_z^2 = Nb^2[L(a)/a][a/L(a) - 2] + N^2b^2L^2(a)$ и на перпендикулярные направления: $\overline{h}_x^2 = \overline{h}_y^2 = Nb^2L(a)/a$ ($N$ — число сегментов в цепи, $b$ — длина сегмента, $a = fb/kT$, $f$ — внешняя сила, $L(a)$ — функция Ланжевена). Для цепи в электрич. поле ($a = pE/kT \ll 1$, $p$ — дипольный момент мономерной единицы, $E$ — напряженность поля, направленного вдоль оси $z$): $W(h) = 4\pi h^2 (3/2\pi Nb^2)^{3/2} \exp(-3h^2/2Nb^2) \exp \times (-a/2b)\, \mathrm{Sh}(ah/b)/(ah/b)$. О. Птицын

**6P8. Взаимодействия соседних групп и внутренние вращения в полимерных молекулах. IV. Влияние растворителя на внутренние вращения.** Lifson Shneior, Oppenheim Irwin. Neighbor interactions and internal rotations in polymer molecules. IV. Solvent effect on internal rotations. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 109—115 (англ.).—Рассмотрено влияние взаимодействия сегментов полимерной цепи с молекулами р-рителя на распределение вероятностей углов внутреннего вращения в цепи. Потенциальная энергия внутреннего вращения цепи представляет собой потенциал среднего крутильного момента вокруг единичной связи (усредненный по всем состояниям молекул р-рителя). Этот потенциал определяется как внутримолекулярными взаимодействиями, так и взаимодействием с р-рителем, сводящимся к влиянию вращения вокруг единичной связи на сольватацию макромолекулы вблизи данной связи. Количественно это влияние сводится к изменению распределения молекул р-рителя вблизи одной из ветвей макромолекулы, обусловленному взаимодействием с другой ветвью (по другую сторону от звена, вокруг которого происходит вращение). Указанный эффект может быть выражен через корреляционные функции распределения сегментов цепи и молекул р-рителя. Полученные авторами общие ур-ния конкретизированы для случая, когда вращение вокруг каждого звена цепи определяется взаимодействиями нескольких соседних звеньев. Указывается, что взаимодействие с р-рителем рассматриваемого типа может влиять на длину статистич. элемента цепи, т. е. «невозмущенные размеры» цепи могут зависеть от р-рителя. Сообщение III см. РЖХим, 1959, № 23, 84542. О. Птицын

**6P9. Свойства сверхразбавленных растворов высокополимеров.** Миякэ Ясухиро. «Кобунси», 1960, 9, № 3, 188—196 (японск.).—Обзор. Библ. 58 назв.

**6P10. Теория разбавленных растворов полимеров. III. Полидисперсные полимеры.** Yamakawa Hiromi, Kurata Michio. Theory of dilute polymer solution. III. Heterogeneous polymer. J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 6, 1852—1860 (англ.). Развитая в предыдущих сообщениях теория объемных эффектов в линейных полимерных цепях вблизи θ-точки распространена на случай полидисперсного полимера. Получены аналитич. выражения для вторых вириальных коэф. $A_2^{(i)}$ в ур-ниях для осмотич. давления ($i = 1$) и интенсивности светорассеяния ($i = 2$) р-ра полимера, а также характеристич. вязкости $[\eta]$ и показателя $n(X)$ в ур-нии $[\eta] = [\eta]_0 \cdot \alpha_S^{n(X)}$, где $\alpha$ — коэф. раздувания макромолекулы в хорошем р-рителе, а $X$ — параметр, характеризующий ее гидродинамич. проницаемость для р-рителя. Определены зависимости $A_2^i$ от параметра $h$, характеризующего ширину мол.-вес. распределения Шульца (Schulz G. V., Z. phys. Chem., 1939, B43, 25). Учет полидисперсности понижает $n(X)$, улучшая согласие с эксперим. данными Кригбаума и Карпентера (РЖХим, 1956, № 21, 68522). Показано, что начальный наклон кривой $[\eta]/[\eta]_0 - 1$ от $A_2M_w/[\eta]_0$ ($M$ — мол. вес). нечувствителен к полидисперсности при $X_w > 10$, а начальная кривизна ее положительна при $h > 1$; последний вывод подтверждается экспериментом. Сообщение II см. РЖХим, 1959, № 4, 14065.

Ю. Эйзнер

**6P11. Эффект исключенного объема и линейных полимерных молекулах.** Kurata Michio, Stockmayer Walter H., Roig Antonio. Excluded volume effect of linear polymer molecules, «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 151—155 (англ.). Предложена новая теория объемных эффектов в линейных полимерных цепях. Авторы исходят из предложенной Фиксманом (РЖХим, 1956, № 13, 39738) функции распределения для расстояния $L$ между концами цепи с объемными эффектами, отличающейся от гауссовой на фактор $\exp[-{}^1/_2\beta \int \rho_L^2(\vec{r})\,d\vec{r}]$, ($\beta$ — эффективный исключенный объем, $\rho_L(\vec{r})$ — численная плотность сегментов на расстоянии $\vec{r}$ от центра тяжести цепи с расстоянием между концами $L$), но вместо рассматривавшегося ранее сферически симметричного распределения сегментов считают, что сегменты равномерно распределены в эллипсоиде вращения, главные радиусы инерции которого совпадают с главными радиусами инерции цепи. Для цепи с фиксированным $L$ средние квадраты главных радиусов инерции $\overline{S_x^2} = (Na^2/36)(1 + 3L^2/Na^2)$, $\overline{S_y^2} = \overline{S_z^2} = Na^2/36$ (N — число

сегментов, $a$ — длина сегмента), откуда $(1/2)\beta\int \rho_L{}^2 \times \times \vec{(r)}\, d\vec{r} = \text{const}\,(\beta N^{1/2}/a^3)[(Na^2/L^2)/(1 + Na^2/3L^2)]^{1/2}$. Приближенное вычисление $\overline{L}^2$ с этой функцией распределения дает для $\alpha^2 = \overline{L}^2/Na^2$ ур-ние $\alpha^3 - \alpha = Cz/[1 + + 1/3\alpha^2]^{3/2}$ (1), где $z = (3/2\pi)^{3/2}\,\beta N^{1/2}/a^3$, а $C$ — константа, которая из условия соответствия с точной теорией равна $(4/3)^{3/2}$. В отличие от ур-ния Флори $\alpha^5 - \alpha^3 = = \text{const}\cdot N^{1/2}$, согласно предложенной теории $(\alpha^5 - \alpha^3)/\sqrt{N}$ растет с ростом $N$, что подтверждается результатами вычислений $\alpha(N)$ для тетраэдрич. решетки методом Монте Карло. (РЖХим, 1959, № 21, 77174). Предложенная теория согласуется с результатами этих вычислений, если считать, что сегмент содержит два звена цепи, при $\beta = 1{,}43$ что близко к значению $\beta = 1{,}53$ для тетраэдрич. решетки, полученному из геометрич. рассмотрения. Показано, что ур-ние $z\alpha\,(d\alpha/dz) = 1 - - \alpha^2 + 2z/\alpha$, предложенное ранее Фиксманом, также согласуется с результатами вычислений методом Монте Карло. Значения $\alpha$ для молекул полистирола в бензоле и полиизобутилене, в циклогексане и диизобутилене, полученные из характеристич. вязкости этих р-ров по ур-нию $[\eta]/[\eta]_\theta = \alpha^{2{,}43}$ (2) (РЖХим, 1959, № 4, 14065), также удовлетворяют предложенному ур-нию. Указано, что из ур-ний (1) и (2) следует, что в ур-нии $[\eta] \simeq M^\nu$ ($M$ — мол. вес) $0{,}5 \leqslant \nu \leqslant 0{,}9$ (по Флори $0{,}5 \leqslant \leqslant \nu \leqslant 0{,}8$). О. Птицын

**6Р12. Угловое распределение критической опалесценции и измерение молекулярного взаимодействия.** Debye P. Die Winkelverteilung der kritischen Opaleszenz und die Messung molekularer Wechselwirkung. «Makromolek. Chem.», 1960, **35 A**, 1—11 (нем.; рез. англ.).—Обзор работ автора. Ю. Эйзнер

**6Р13. Рассеяние света растворами разветвленных макромолекул с одной точкой ветвления.** Колбовский Ю. Я. «Высокомолекул. соединения», 1960, **2**, № 9, 1375—1377 (рез. англ.).—При использовании общего ур-ния Бенуа (РЖХим, 1954, № 22, 47924) для углового распределения $P(\theta)$ интенсивности света, рассеянного разветвленными макромолекулами, получено ур-ние для $P(\theta)$ для макромолекул с одной точкой ветвления и $q$ ветвями. В частном случае, когда все ветви содержат одинаковое число звеньев $N/qP(\theta) = 2/Nu + (q/N^2u^2)[(q-3) - 2(q-2)\exp(-uN/ /q) + (q-1)\exp(-2u/q)]$, где $u = 8\pi^2b^2\sin^2(\theta/2)/3\lambda'^2$, $b$ — длина сегмента цепи, $\lambda'$ — длина световой волны в р-ре. Для случая, когда длины ветвей распределены случайным образом, $P(\theta) = (2/uN)[1 - 2F(1, q+1, -uN) + F(1, q+1, -2uN)] + F^2(1, q+1, -uN)$, где $F$ — вырожденные гипергеометрич. функции. О. Птицын

**6Р14. Данные по рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами при определении размеров и состояния макромолекул в растворе.** Kratky O. Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreuung bei der Bestimmung der Größe und Gestalt von Makromolekülen in Lösung. «Makromolek. Chem.», 1960, **35A**, 12—48 (нем.; рез. англ.).—Приведено определение рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и изложены принципиальные основы концепций электронного радиуса вращения ($R_g$) и корреляционной («персистентной») длины $L$ для анализа эксперим. данных. В терминах $R_g$ может быть описано рассеяние от коллоидов и жестких сплошных макромолекул типа глобулярных белков. Экстраполяция углового распределения интенсивности рассеяния к нулевому углу позволяет определить также мол. вес ($M$) макромолекул. Подобные абс. определения интенсивности требуют знания интенсивности исходного пучка; описаны две эксперим. процедуры для точного определения этой величины. Сопоставление $M$ и $R_g$ позволяет определить анизотропию (осевое отношение) частиц независимо от их сольватации. При наличии внутренней сольватации она также может быть определена с помощью так называемого инварианта Порода. Для точного определения формы макромолекул необходим детальный анализ кривой рассеяния. Концепция длины $L$ применительно к цепным макромолекулам позволяет непосредственно определить длину статистич. элемента цепи. Приводятся соответствующие данные для р-ров нитроцеллюлозы в ацетоне и НК в гексане. С. Френкель

**6Р15. Асимметрия критической опалесценции в растворах полистирола в циклогексане.** Эскин В. Е. «Высокомолекул. соединения», 1960, **2**, № 7, 1049—1055 (рез. англ.). — С целью проверки теории Дебая (РЖХим, 1960, № 13, 55447), предсказывающей наличие асимметрии критич. опалесценции в жидких смесях, исследована асимметрия критич. опалесценции в р-рах полистирола (I) в циклогексане. Измерения интенсивности рассеянного света $I_\theta$ проводили на фотоэлектрич. нефелометре при углах рассеяния $\theta = = 25$—$150°$; исследовали 3 весьма узких фракции I с мол. весами $M = 240$, 90 и $23\cdot10^3$ при конц-иях $c = 0{,}25$—$1{,}38$ *г/дл* и т-рах $T$, превышающих критич. т-ру смешения $T_k$ на 1,1—4,1°. Асимметрия критич. опалесценции действительно наблюдается, но, в противоречии с теорией Дебая, кривые зависимости $1/I_\theta$ от $\sin^2(\theta/2)$ не линейны, а загибаются вниз. При этом нелинейность кривых не связана с полидисперсностью исследуемых образцов. Величины $T_k$, определенные с помощью теории Дебая путем экстраполяции зависимости $I_{180°}/I_{0°}$ от $T$ к $I_{180°}/I_{0°} = 0$, совпадают с измеренными по помутнению р-ров. Начальные наклоны кривых зависимости $1/I_\theta$ от $\sin^2(\theta/2)$ заметно возрастают с уменьшением $T - T_k$. По теории Дебая из начальных наклонов определены средние квадратичные расстояния между концами молекул I для трех фракций, равные (в среднем для различных с и $T - T_k$) соответственно $370 \pm 30$, $280 \pm 30$ и $170 \pm 20$ Å; вычисленные значения размеров молекул I в $\theta$-точке равны для этих фракций соответственно 340, 210 и 110 Å; вблизи $T_k$ (т. е. ниже $\theta$-точки) они должны быть еще меньше. Тем не менее, качественно размеры, полученные методом асимметрии критич. опалесценции, совпадают с размерами, вычисленными по $M$, хотя различие увеличивается с уменьшением $M$. О. Птицын

**6Р16. Константа вращательной диффузии цилиндрической частицы.** Broersma S. Rotational diffusion constant of a cylindrical particle. «J. Chem. Phys.», 1960, **32**, № 6, 1626—1631 (англ.)

**6Р17. Коэффициент поступательного трения закрытого цилиндра.** Broersma S. Viscous force constant for a closed cylinder. «J. Chem. Phys.», 1960, **32**, № 6, 1632—1635 (англ.)

**6Р18. Гидродинамические параметры, размеры, форма и жесткость макромолекул.** Frenkel S. Ja. A makromolekulák hidrodinamikai sajátságai, méretei, alakja és merevsége. «Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl.», 1960, **14**, № 1, 63—123 (венг.).—Обзор с использованием некоторых собственных эксперим. данных автора. Сделана попытка единого описания гидродинамич. поведения жестких сплошных и цепных макромолекул. Содержание: 1. Введение. Законы Стокса и Эйнштейна для идеальных жестких частиц. 2. Гидродинамич. параметры идеальных жестких частиц. 3. Идеальные клубки в р-ре. 4. Реальные клубки (размеры и их связь с жесткостью и разветвленностью). 5. Реальные жесткие макромолекулы и конфигурационные превращения (в этой главе рассмотрены также проблемы «внутримолекулярной кристаллизации» и

плавления » в биополимерах и аналоги этих процессов в некоторых синтетич. полимерах). 6. Дополнения и заключение. [а) об «эквивалентных частицах», б) селективная растворимость блок- и привитых полимеров, в) некоторые практич. рекомендации, г) о среднем радиусе вращения]. Библ. 82 назв. С. Ф.

6Р19. **Ультрацентрифуга Сведберга, прибор для исследований в области макромолекулярной химии.** Meyerhoff G. Die Svedbergsche Ultrazentrifuge, Forschungsinstrument der makromolekularen Chemie. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 18, 699—707, III, IV (нем.; рез. англ., франц., итал., исп.).—Обзор, содержащий описательную и теоретич. части. Библ. 53 назв. С. Френкель

6Р20. **Исследования ротационной дисперсии полисахаридов. II. Конформация частично метилированной целлюлозы в растворе.** Neely W. Brock. Optical rotatory dispersion studies on polysaccharides. II. Conformation of partially methylated cellulose in solution. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 16, 4354—4357 (англ.).—Измеряли дисперсию уд. оптич. вращения водн. р-ров образца метилцеллюлозы (МЦ) с содержанием метоксильных групп 29,5% и средним мол. весом 35 000. При повышенных т-рах и длительном стоянии р-ров происходит медленная агрегация МЦ, регистрируемая также по падению эффективного уд. вращения. Одновременно возникает аномальная дисперсия, не подчиняющаяся одночленному ур-нию Друде и свидетельствующая о конформационном превращении МЦ при переходе в ассоциированное состояние. Ассоциация МЦ максимальна при 100°; она может быть предотвращена при т-рах $< 10°$ и обычным образом зависит от конц-ии. Очевидно, в солюбилизированном состоянии вблизи 0° макромолекулы МЦ полностью гидратированы. Повышение т-ры постепенно разрушает гидратную оболочку, и появляющиеся межмолекулярные контакты приводят к образованию медленно выпадающих из р-ра плоских агрегатов. При полной дегидратации (100°) МЦ сразу выпадает из р-ра. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 18, 76001. С. Френкель

6Р21. **Фазовое расслаивание в системе полимер — полимер — растворитель. Объемы слоев и молекулярные веса полимеров.** Липатов С. М. «Коллоидн. ж.», 1960, 22, № 5, 639—640 (рез. англ.).—Изучено расслаивание (РС) смесей двух полимеров (ПМ) в общем р-рителе. Показано, что смешиваемость р-ров полимеров не обозначает смешиваемости самих ПМ. РС обусловлено различием в мол. структуре ПМ. В жидкостях, в которых оба ПМ насыщают свои силовые поля, РС не происходит, как оно не происходит и при смешении двух ПМ в бинарной смеси жидкостей, из которых одна является хорошим р-рителем для одного, а другая — для другого ПМ. Показано, что осмотич. давление равновесных слоев ПМ одинаково, что дает возможность определить их мол. вес по объему слоев и их весовой конц-ии. Из резюме автора

6Р22. **Исследование несмешиваемости разбавленных растворов высокомолекулярных соединений. I. Влияние степени полимеризации на границу несмешиваемости и на поведение несмешивающихся систем в градиенте скорости. Пример системы бензол — полистирол — этилцеллюлоза.** Burkhardt F., Majer H., Kuhn W. Untersuchungen über die Entmischung verdünnter Lösungen makromolekularer Substanzen. I. Einfluss des Polymerisationsgrades auf die Grenze der Entmischung und auf das Verhalten der entmischten Systeme in einem Strömungsgefälle, Beispiel des Systems Benzol — Polystyrol — Äthylcellulose. «Helv. chim. acta», 1960, 43, № 5, 1192—1208 (нем.).—Рассматривается зависимость наблюдавшегося и ранее при различных условиях явления несмешиваемости р-ров полимеров от степени полимеризации. Р-ры приобретают свойство не смешиваться уже при небольших конц-иях. Общая конц-ия полимера, при которой происходит расслоение, тем меньше, чем больше мол. вес. При расслоении одна из фаз находится в виде мелких капель в среде другой. В градиенте скорости эти капли подвергаются деформации и ориентации и разрываются. Вызываемое наличием капель рассеяние света, проходящего через систему, дает возможность изучать явление несмешиваемости оптич. методом. Установлено, что геометрич. картина рассеяния исчезает при определенном критич. градиенте скорости $q(\text{кр.}) \cdot q(\text{кр.}) = \alpha \cdot \Delta T$, где $\alpha = 3{,}6 \cdot 10^6 \cdot M^{-1}$, $\Delta T$ — разность критич. т-ры несмешиваемости и т-ры опыта, а $M$ — средний мол. вес обоих полимеров. Ю. Панов

6Р23. **Растворимость некоторых привитых сополимеров.** Козлов П. В., Иовлева М. М., Хакимова А. Х., Зезин А., Клушина А. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 10, 1580—1585 (рез. англ.).—Изучены диаграммы состояния привитых сополимеров (ПС) дифильного типа [на основе крахмала и стирола (исходное соотношение 1 : 15) и на основе полиэтилентерефталата и акриловой к-ты] и ПС, исходные компоненты которых близки по растворимости [полистирол (I) — винилацетат и полиизобутилен — стирол]. Установлено, что прививка как правило ухудшает истинную растворимость ПС по сравнению с растворимостью исходных гомополимеров. Изучение диаграмм состояния позволяет охарактеризовать растворимость величиной области гомогенного р-ра: чем больше эта область, тем лучшей растворяющей способностью обладает р-ритель по отношению к полимеру. Для ПС поливинилацетата и I определены интегральные теплоты набухания в бензоле и в смеси гидрированных мономеров (этилбензол — этилацетат) и полученные данные сравнены с результатами для механич. смеси I — поливинилацетат. Показано, что значение энергетич. составляющей изобарного изотермич. потенциала возрастает по абс. величине при растворении ПС, что обусловлено разрыхлением структуры I в результате прививки. Рост отрицательного значения энтропийной составляющей изобарного изотермич. потенциала также объясняет резкое уменьшение растворимости ПС. Полученные данные сопоставлены с результатами, полученными для ПС из I и полиакриловой к-ты, и сделано заключение, что прививка может вызывать существенные изменения как в энергетич., так и в энтропийном эффекте взаимодействия р-рителя с ПС по сравнению с исходным гомополимером. Резкое ухудшение растворимости ПС объясняется в одних случаях неблагоприятными изменениями энергетической, а в других случаях энтропийной составляющей в процессах набухания и растворения таких сополимеров. Л. Золотаревская

6Р24. **Термодиффузионное распределение полихлоропрена.** Kössler Ivo, Stolka Milan. Thermodiffusion distribution curve of polychloroprene. «J. Polymer Sci.», 1960, 44, № 143, 213—222 (англ.; рез. франц., нем.).—Проведено исследование кривых термодиффузионного распределения нефракционированного полихлоропрена с характеристич. вязкостью 1,14. Применяемый градиент т-р составлял 600° на 1 *см*. Исследование велось как с системой, имеющей несколько резервуаров, так и с безрезервуарной системой. В последнем случае были получены более однородные фракции. Дополнительное разделение высокомолекулярных фракций экстракцией полимера позволило получить хорошее распределение. Кривые термодиффузионного распределения имеют две точки перегиба и подобны кривым, полученным фракционированием. Ю. Панов

6Р25. **Изучение полидисперсности некоторых облагороженных целлюлоз.** Mašura V., Slávik I. Štúdium polymolekularity niektorých zošľachtených buničín. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 3, 225—233 (словацк.; рез. русск., нем.).—Сравнивали молекулярно-весовые распределения (МВР) ряда целлюлоз in situ и после тщательного делигнирования и обработки щелочью (время предварительной пропитки 48 час.). Во всех

случаях облагораживание приводило к резкому снижению средних степеней полимеризации и появлению на кривой МВР двух четко разделившихся максимумов, в то время как на исходной кривой МВР разрешение было слабым, а в отдельных случаях более высокомолекулярный максимум совсем отсутствовал. Этот результат указывает на необходимость крайне осторожного проведения делигнирования, являющегося первой стадией переработки целлюлозы для получения кордных волокон. С. Френкель

6Р26. **Молекулярно-весовое распределение 6,4-полиуретана.** Nishide Motohiko, Sera Mitsutaka. «Kōgyō кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 8, 1467—1469, A 81 (японск.; рез. англ.).—Для получения сведений об однородности 6,4-полиуретана исследовано его молекулярно-весовое распределение. Фракционирование проводили в р-ре полиуретана в *м*-крезоле с использованием в качестве осадителя *н*-гептана. При исследовании полиуретанов, полученных различными способами, найдено, что два максимума в распределении наблюдается в случае продукта поликонденсации гексаметилендиамина и *бис*-хлоркарбоната 1,4-бутандиола. В области больших мол. весов распределение оказалось более широким и с более длинным хвостом, чем в случае продукта поликонденсации гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола. По резюме авторов

6Р27. **Молекулярное распределение в полиуретановых конденсатах.** Case L. Molecular distributions in polyurethane condensations. В сб. «Междунар. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960. Секц. 2. М., 1960, 513—520 (англ.; рез. русск., франц.).—Рассматривается наиболее общий случай наличия реакционных групп с неравной и зависимой реакционной способностью типа AB + CD → полимер, где A и B реагируют с C и D и наоборот. Предложен метод расчета мол.-весовых распределений, который точен лишь для некоторых изоцианатов, но с известным упрощением применим и для циклических ангидридов и с еще большим упрощением для простейшего случая молекул с симметричными и независимыми группами. Расчет применен для случая поликонденсации 2,4-толуолидиндиизоцианата. Результаты расчета сравнены с кинетич. данными по определению кол-ва прореагировавших в-в на различных стадиях р-ции. Ю. Панов

6Р28. **Молекулярно-весовые распределения винильных полимеров, привитых на твердый полимерный субстрат посредством облучения (теория).** Zimmerman Joseph. Molecular weight distributions of vinyl polymers grafted to a solid polymeric substrate by irradiation (theoretical). «J. Polymer Sci.», 1960, **44**, № 143, 107—116 (англ.; рез. франц., нем.).—Дан теоретич. вывод молекулярно-весовых распределений (МВР) винильных полимеров, полученных в результате радиационной прививки на твердой полимерной поверхности. Выводы вполне строги для случаев, когда можно пренебречь р-цией передачи цепи или когда доза облучения очень высока (> 1 Мрад). При отсутствии переноса ширина МВР зависит в основном от степени конверсии ψ мономера (в привитый полимер) и от отношения констант скоростей роста и обрыва цепи ($k_p/2k_t$). С уменьшением этого отношения МВР расширяется. При $k_p/2k_t \leqslant 0{,}5$ ширина распределения заметно увеличивается с возрастанием ψ. Передача цепи (на субстрат) расширяет МВР при больших и сужает при малых (< 0,5) $k_p/2k_t$. При отсутствии передачи и в пределах изменений $k_p/2k_t$ от 0,1 до 2,0 и, соответственно, ψ от 44,3 до 100% индекс полидисперсности ($M_w : M_n$) падает с 15,0 до 1,33, будучи приблизительно равен 2 при $k_p/2k_t = 0{,}9$. В целом, мономеры, характеризуемые более низкими скоростями роста цепи, образуют привитые полимеры с более широкими МВР. С. Френкель

6Р29. **Изучение виниловых эфиров жирных кислот. II. О молекулярном весе и молекулярно-весовом распределении в сополимерах виниловых эфиров жирных к-т и акрилонитрила. III. О некоторых свойствах сополимеров виниловых эфиров жирных кислот и акрилонитрила.** Asahara Teruzo, Mitsuhashi Keiryo. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, **9**, № 1, 33—37; № 2, 87—91 (японск.).—Сообщение I см. РЖХим, 1959, № 12, 44636.

6Р30. **Влияние веществ, образующих водородные связи, на вязкость разбавленных растворов полиметакриламида.** Eliassaf J. The effect of hydrogen bonding addends on the dilute solution viscosity of poly (methacrylamide). «J. Appl. Polymer Sci.», 1960, **3**, № 9, 372 (англ.).—Исследовано влияние добавления в-в, образующих водородные связи (мочевина, LiCl), на размеры полиметакриламида (I) со степенью полимеризации 920. [η] I в 5 *M* р-ре LiCl, 3—5 *M* р-ре NaCl, 2 *M* р-ре тиоционата калия и 6,7 *M* р-ре мочевины изменяет свое значение примерно в 4 раза. Предполагается, что это изменение вызвано возрастанием или уменьшением числа внутримолекулярных водородных связей. Возрастание [η] при добавлении к р-ру LiCl мочевины и тиоцианата кальция можно объяснить заменой внутримолекулярных связей связями между полимером и добавленным в-вом и, следовательно, развертыванием полимерного клубка. Так как NaCl не способен разрывать водородные связи, то при его добавлении наблюдается высаливание, вызванное дальнейшим свертыванием молекулярного клубка. Проведено сравнение свойств I со свойствами полиакриловой к-ты, полиакриламида и полиметакриловой к-ты. С. Любина

6Р31. **Влияние степени замещения на некоторые вискозиметрические параметры нитрата целлюлозы.** Pearson G. P., Moore W. R. The influence of degree of substitution on some viscosity parameters for cellulose nitrate. «Polymer», 1960, **1**, № 2, 144—150 (англ.).—Для определения зависимости параметров «*K*» и «*a*» в ур-нии характеристич. вязкости от степени замещения нитроцеллюлозы (I) проведено фракционирование неполностью замещенной I и определены мол. веса и вязкость каждой фракции в 6 р-рителях. Затем каждая фракция была повторно пронитрована и снова были определены мол. вес и вязкость в 5 р-рителях. Исходное содержание азота в образцах 12,5%. После вторичного нитрования оно составляло 13,8%. Среднечисловой мол. вес определяли осмотич. методом. В качестве р-рителей использовали ацетон, этилацетат, *н*-амилметилкетон, *н*-бутилацетат, циклогексанон и нитробензол. Вязкость после ренитрации заметно увеличивается, несмотря на деструкцию. При этом величина «*K*» уменьшается, а экспонент «*a*» растет. Увеличение степени замещения сопровождается возрастанием жесткости цепей, что обусловливает рост вязкости. В ацетоне «*K*» уменьшается от 1,43 до 0,89, а «*a*» растет от 0,81 до 0,92. Измерены эффективная длина связи «*b*» и угол между плоскостями, содержащими последовательные связи ψ. В ацетоне (до ренитрации) $b \cdot 10^8 = 27{,}6$, ψ 30°. После ренитрации $b \cdot 10^8 = 46{,}7$, ψ 16°. Г. Никонович

6Р32. **Способность жидкостей к образованию нитей. VI, VII. Структурная вязкость и способность жидкостей к образованию нитей. (Части 2 и 3).** Shishido Shunsuke, Ito Yoshio. «Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sci.», 1960, **81**, № 7, 1016—1025, A72—A73 (японск.; рез. англ.).—VI. Методом, описанным в сообщении I (см. РЖХим, 1958, № 14, 49177), изучена способность к образованию нитей (СОН) 17,1 и 21,1%-ных водн. р-ров поливинилового спирта. Продольная вязкость при прядении существенно отличается от дифференциальной вязкости р-ра, измеряемой при стационарном течении в капилляре. Дифференциальная вязкость растет с увеличением конц-ии р-ра, в то время как продольная вязкость, ха-

рактеризующая способность жидкостей к образованию нитей, увеличивается со следующим изменением конц-ии р-ра: 21,1, 10,0, 17,1%. Этот порядок совпадает с порядком, определенным из данных по структурной вязкости времени релаксации. Сделано заключение, что СОН р-ра с большим временем релаксации ($5 \cdot 10^{-2}$ сек.) мало зависит от вязкого течения жидкостей, но зависит от релаксационных явлений в вязкоупругом материале.

VII. Изучена СОН и определена структурная вязкость для 15, 20, 21, 24 и 25%-ных водно-ацетоновых р-ров ацетилцеллюлозы. Так же как и в предыдущем случае, установлено, что СОН 20, 21, 24 и 25%-ных р-ров зависит главным образом от вязкоупругой релаксации р-ров, а СОН 15%-ного р-ра зависит также и от вязкого течения, так как время релаксации 15% р-ра ($10^{-2}$ — $10^{-3}$ сек.) меньше по сравнению с временем релаксации других р-ров ($10^{-1}$ — $10^{-2}$ сек.). Проведенные исследования показывают, что начало процесса прядения имеет характеристич. период $10^{-2}$ сек., который меньше, чем фактич. время прядения (длина нити/скорость прядения $\simeq 1$ сек.). Сообщение V см. РЖХим, 1960, № 11, 45360. По резюме авторов

**6Р33. Вязкости концентрированных растворов полимеров. V. Два полиэлектролита.** Heckler George E., Newlin Thomas E., Stern Donald M., Stratton Robert A., Witt Jerry R., Ferry John D. Viscosities of concentrated polymer solutions. V. Two polyelectrolytes, «J. Colloid Sci.», 1960, **15**, № 4, 294—306 (англ.).—Исследовано влияние нейтрализации, конц-ии и т-ры на вязкость конц. р-ров полиакриловой к-ты (I) и сополимера стирола с малеиновой к-той в соотношении 1 : 1 (II). Полимеры исследовали в водн. р-рах при т-рах 15—40° и конц-иях от 16 до 9 *г* на 100 *мл* р-ра. Вязкости измеряли методом падающего шарика. Установлено, что для I зависимость вязкости от т-ры при различных конц-иях при степенях нейтрализации (СН) от 0 до 97% аналогична соответствующим зависимостям для неполярных полимеров в неполярных р-рителях. При этом вязкость возрастает примерно в 20 раз при увеличении СН от 0 до 97%. Для р-ров II с увеличением СН до 60% вязкость заметно уменьшается, а зависимость ее от т-ры делается более резкой с уменьшением СН. Оценка энергии активации вязкого течения II при разных СН показала, что при СН 60% и конц-ии 14% эта величина имеет нормальное значение, но резко падает с уменьшением СН. Это уменьшение наблюдается и при большей СН в случае более высокой конц-ии или более низкой т-ры. При обсуждении результатов авторы исходят из того, что в конц. р-рах вследствие взаимного проникновения клубков и более равномерного распределения противоионов эффекты электростатич. отталкивания будут выражены менее заметно. Сложность вязкостного поведения II определяется возможностью ассоциации фенильных групп, приводящей к свертыванию цепочки. Резкое изменение энергии активации течения связано с изменением степени ассоциации. Для р-ра II с конц-ией 31% на приборе с коаксиальными цилиндрами определены вязкоупругие свойства и вычислен релаксационный спектр, характеризующийся наличием плато протяженностью на 8 порядков времен релаксации. Сделан вывод, что аномальное поведение II связано не столько с его полиэлектролитной природой, сколько с комбинацией ионных и гидрофобных групп в водн. среде. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, № 10, 34887. Ю. Липатов

**6Р34. Влияние ионизирующего гамма-излучения на структурно-механические свойства студней крахмала.** Орешко В. Ф., Черненко Л. Е., Шахова Н. Г. «Докл. АН СССР», 1960, **134**, № 3, 636—638.—Прочность студней крахмала в зависимости от дозы ионизирующего гамма-излучения измерялась по предельному напряжению сдвига $P_m$ методом конич. пластомера. Дозы облучения (источник $Co^{60}$) составляли $1 \cdot 10^6$ — $18{,}2 \cdot 10^6$ рентгенов. При увеличении дозы облучения вначале наблюдается возрастание $P_m$, а затем спад до нуля. Это связано с тем, что в области интегральных доз $4 \cdot 10^6$ рентгенов изменение $P_m$ облученных крахмалов обусловлено изменением числа гидроксилов, способных образовывать водородные связи, которые высвобождаются вследствие деэкранизации при деструкции. При увеличении дозы на $P_m$ значительно влияет образование структурной сетки при взаимодействии концевых групп макромолекул, что приводит к замедленному нарастанию пластич. прочности, которая в этом случае не достигает своего предельного значения за время опыта (80 час.). Дальнейшее увеличение дозы приводит к такой сильной деструкции, что получающиеся молекулы теряют способность образовывать студни. Ю. Панов

**6Р35. Структура растворов F-актина.** Kasai Michiki, Kawashima Hirotaka, Oosawa Fumio. Structure of F-actin solutions. «Polymer Sci.», 1960, **44**, № 143, 51—69 (англ.; рез. франц., нем.).—Исследованы механич. свойства (жесткость и вязкость) и двойное лучепреломление в потоке р-ров F-актина, одного из протеинов мышц, с целью определения структуры этих р-ров и влияния внешних механич. факторов на структуру. Проводили измерения с комбинированным механич. воздействием: вращение внешнего цилиндра вискозиметра и колебания внутреннего при малых скоростях сдвига при колебании $< 1$ сек$^{-1}$ и для вращения $< 6$ сек$^{-1}$. Р-ры F-актина были получены из исходных р-ров G-актина при добавлении небольших кол-в $MgCl_2$ при pH 8. При повышении конц-ии ионов Mg выше критич. наступает динамич. равновесие между молекулами G-актина и F-актина, причем последние представляют собой рыхлую сетку из полужестких нитей, образованных из молекул G-актина. Образование сетки приводит к увеличению жесткости р-ров F-актина и возникновению структурной вязкости, зависящей от скорости сдвига; при этом жесткость, вязкость и двойное лучепреломление возрастают с конц-ией F-актина. Возможность образования и разрыва узлов сетки обусловливает ряд механич. свойств, отличных от свойств обычных эластомеров. Оценка расстояния между соседними узлами сетки приводит к значениям, составляющим $^1/_4$—$^1/_7$ от полной длины цепи, что соответствует $\sim 30$ статистич. эффективным свободносочлененным сегментам в цепи, каждый из которых содержит по 10 молекул G-актина. Сопоставление с данными по светорассеянию указывает на то, что значение мол. веса кинетич. единиц F-актина примерно равно $3$—$8 \cdot 10^6$, т. е. что каждая кинетич. единица содержит по 50—130 молекул G-актина или 5—13 статистич. сегментов в каждой кинетич. единице. Поскольку при конц-иях ионов Mg $< 1$ *ммоль/л* конц-ия узлов не зависит от конц-ии ионов Mg, а определяется лишь конц-ией F-актина, сделан вывод о том, что узлы образованы путем перепутывания длинных цепей F-актина, хотя при бо́льших конц-иях ионов Mg возможна агрегация цепей «бок к боку». Сравнены аномальные механич. свойства р-ров F-актина и р-ров других протеинов мышц. Ю. Готлиб

**6Р36. Получение мезоморфных гелей в смесях блокполимеров стирола и окиси этилена с различными растворителями.** Skoulios Antoine, Finaz Gilles, Parrod Jacques. Obtention de gels mésomorphes dans les mélanges de copolymères séquencés styrolène-oxyde d'éthylène avec différents solvants. «C. r. Acad. sci.», 1960, **251**, № 5, 739—741 (франц.).—Исследовали полученный методом живых цепей блокполимер (БП) стирола (В) и оксиэтилена (А) типа АВА, содержащей 44% А и 50% В, с $M_w$ центрального полистирольного блока 7900. В системе БП — вода (р-ритель А и осадитель В) — этилбензол БП в больших конц-иях образует мезоморфные гели, напоминающие нематич

структуры в системах вода — низкомол. мыла. Подобные двулучепреломляющие структуры были хорошо видны в поляризационном микроскопе. В комбинации с рентгенографич. измерениями эти данные позволяют сделать следующие заключения: гидрофобные (В) блоки БП в смеси с этилбензолом локализуются в параллельно ориентированных цилиндрич. областях, образующих гексагональную (жидко-кристаллич.) решетку; пространство между этими цилиндрами заполнено смесью гидрофильных (А) блоков с водой. Каждый из отдельно взятых блоков имеет конфигурацию статистич. клубка. Диаметры «цилиндров» и расстояния между осями определяются содержанием соответственно этилбензола и воды в системе и равны в среднем 150 и 200 А. На фазовой диаграмме отчетливо видна зона расслоения, в которой гель находится в равновесии с изотропной жидкостью; при малых конц-иях БП также происходит разделение фаз, причем центрифугированием удается разделить водн. и этилбензольные экстракты БП. Мезоморфные гели образуются и в бинарных системах, если р-ритель является хорошим для Б и плохим для А или наоборот. В зависимости от характера р-рителя гели могут быть нематич. или смектич. типа; во всех случаях они чрезвычайно стабильны.

С. Френкель

6Р37. **Изучение неорганических полиэлектролитов. Часть III. Проводимость водных растворов конденсированных фосфатов.** Chatterji A. C., Bhargava. Studies in inorganic polyelectrolytes. Part III. Conductivity behaviour of the aqueous solutions of condensed phosphates. «Kolloid-Z.», 1960, 170, № 2, 116—123 (англ.; рез. нем.).—Изучали проводимость водн. р-ров 30 образцов соли Grahams. Кривая зависимости эквивалентной проводимости $\lambda$ от корня квадратного из эквивалентной конц-ии ($C^{1/2}$) имеет сильную кривизну при малых конц-иях, подобно кривой для слабых полиэлектролитов. Это объясняется ассоциацией противоионов с полиионами. Возрастание $\lambda$ с уменьшением $C$ особенно сильно выражено для низкомолекулярных образцов. С увеличением $M$ ($M$ — мол. вес) $\lambda$ уменьшается вначале быстро, а потом медленнее. В логарифмич. масштабе зависимость $\lambda$ от $C^{1/2}$ имеет линейный характер, зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg C^{1/2}$ также линейна. Вычислена величина «кажущейся основности», которая лежит между 2 и 3 и уменьшается с увеличением $M$. Часть II см. РЖХим, 1959, № 5, 14868.

С. Любина

6Р38. **Электрофоретическая подвижность и вязкость полиакриловой кислоты и полиметакриловой кислоты.** Mathieson A. R., McLaren J. V. The electrophoretic mobility and viscosity of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid). «J. Chem. Soc.», 1960, Sept., 3581—3588 (англ.).—Измерены электрофоретич. подвижность ($\mu$) и вязкость ($\eta$) р-ров полиакриловой к-ты (I) с мол. весом $2{,}5 \cdot 10^6$ в водн. буферных р-рах с pH 3—12. Определение $\mu$ производилось в приборе Тизелиуса при т-ре 4°; электродной жидкостью служил р-ритель, диализованный до равновесия. Показано, что при постоянном pH величина $\mu$ возрастает при увеличении ионной силы р-ра ($I$), достигает максимума при $I = 0{,}07$—$0{,}08$, а затем уменьшается. При постоянной величине $I = 0{,}02$—$0{,}06$ $\mu$ растет при увеличении pH до 7—9 и уменьшается в щел. среде; при $I = 0{,}11$—$0{,}20$ наблюдается лишь небольшой рост $\mu$ с ростом pH буферного р-ра. Увеличение конц-ии полимера ($c$) от 0,04 до 0,3% вызывает незначительное увеличение $\mu$. Вязкость нейтр. р-ра I быстро растет с конц-ией; при pH 10 наблюдается линейное возрастание приведенной вязкости $\eta(\text{уд.})/c$ с конц-ией и уменьшение этой величины с повышением ионной силы. Постоянная $k'$ в ур-нии Хаттинса $\eta(\text{уд.})/c = [\eta] + k'[\eta]c$ для I в буферном р-ре при pH 10 минимальна при $I = 0{,}11$. По величине $[\eta]$ с помощью теории Флори — Фокса рассчитаны размеры мол. клубка I в р-ре. Среднее квадратичное расстояние между концами молекулы увеличивается с ростом pH и уменьшением ионной силы; при pH 8—12 и $I = 0{,}02$ оно втрое больше, чем для цепи со свободным вращением. По кривым потенциометрич. титрования I в соответствии с теорией Качальского (РЖХим, 1956, № 9, 25351) рассчитана величина константы диссоциации: $pK'_0 = 4{,}88$ при $I = 0{,}02$ и $pK'_0 = 4{,}45$ при $I = 0{,}20$. Для полиметакриловой к-ты ($M = 2{,}71 \cdot 10^5$) $\mu$ уменьшается с ростом $c$ и $I$ и растет с увеличением pH; среднее значение $pK'_0 = 4{,}86$.

И. Слоним

6Р39. **Рентгеновское рассеяние поливинилхлорида. I. Новые отражения, найденные в диаграмме волокна.** Asahina Mitsuo, Okuda Kensuke. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1960, 17, № 183, 441—444 (японск.; рез. англ.).—Однородно ориентированные образцы поливинилхлорида (ПВХ) дают в основном два новых отражения $M_1$ ($d = 5{,}15$ А) и $L_1$ ($d = 4{,}69$ А) на меридиане рентгеновской диаграммы. Для правильной интерпретации этих отражений исследованы образцы ПВХ, заполимеризованные в области т-р от 50 до —78°. Отражение $M_1$ может быть объяснено как меридиальное, возникающее от ряда плоскостей, перпендикулярных оси волокна, а отражение $L_1$ как отражение от слоев. Интенсивность и ширина этих отражений увеличиваются с уменьшением т-ры полимеризации.

По резюме авторов

6Р40. **Тонкая структура нативных целлюлозных волокон. II. Различие между тонкой структурой древесной и линтерной пульпы.** Nishimura Hiroshi, Nakao Osakazu, Migita Nobuhiko. «Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 4, 289—295 (японск.; рез. англ.).—Для выяснения различий в тонкой структуре образцы древесной и линтерной пульпы были подвергнуты действию 4—18%-ного NaOH при 20°, а затем гидролизованы. Получены кривые распределения бокового порядка на основе изменений кол-ва мицелл, результаты определения выравнивания степени полимеризации и константы скорости гидролиза. Дополнительно получены микрофотометрич. кривые рентгенограмм исследованных образцов. Древесная пульпа обладает значительным кол-вом промежуточных областей с широким интервалом бокового порядка во всех направлениях, тогда как линтерная пульпа содержит таких областей гораздо меньше. Рентгенографически удается показать наличие в пульпе небольшого кол-ва целлюлозы-II, которое увеличивается при обработке щелочью в результате перегруппировки цепей при набухании. Сообщение I см. РЖХим, 1959, № 22, 80789.

Г. Никонович

6Р41. **Исследование структуры и свойств сополимеров этилена и пропилена.** Каргин В. А., Маркова Г. С., Ковалева В. П. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 10, 1531—1534 (рез. англ.).—Электронографическими, спектроскопич., механич. и термомеханич. методами исследована структура регулярных полиэтилена и полипропилена и сополимеров (СП) этилена (I) и пропилена (II) с содержанием II в исходной смеси 4, 8, 10, 20, 54 и 76,6 вес.%. Установлено, что СП I—II имеют кристаллич. структуру, но с увеличением нерегулярности в цепи степень совершенства кристаллич. областей снижается. Картины дифракций от кристаллич. участков структурно аналогичны картинам рассеяния от полипропилена. Неупорядоченность пропиленовых и этиленовых звеньев в цепи СП не вызывает напряжений в образующихся кристаллах. Показано, что в спектрах СП по мере увеличения числа пропиленовых звеньев в цепи при повышении процента II в исходной смеси относительная интенсивность полосы 1372 $см^{-1}$, характерной для $CH_3$-группы, увеличивается приблизительно пропорционально увеличению процента вводимого в смесь II. С увеличением нерегулярности в цепи СП I—II напряжение, не-

обходимое для разрушения кристаллов, падает. Термомеханич. исследованиями установлено, что увеличение нерегулярности в цепи сопровождается падением т-ры перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Л. Золотаревская

6Р42. **Исследование дважды ориентированных полимеров в поляризованном инфракрасном свете.** Siewierska Stefania. Badania podwójnie zorientowanych polimerów w świetle podczerwonym spolaryzowanym. «Prace Inst. włókienn.», 1960, **10**, № 2, 44—51 (польск.; рез. англ., франц., нем., русск.).—Описана стандартная процедура для анализа структуры волокнообразующих полимеров, основанная на использовании плеохроизма при интерпретации ИК-спектров. Таким путем удается установить ориентацию валентных колебаний C=O-, N—H- и O—H-связей в кристаллич. и аморфных участках полимера. Бóльшая часть статьи представляет собой изложение теории метода. Библ. 5 назв. С. Френкель

6Р43. **Переходы и кристаллизация.** Такаянаги М. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, **63**, № 9, 1492—1499 (японск.).—Обзор. Библ. 64 назв.

6Р44. **Изофазные переходы в политрифторхлорэтилене.** Baccaredda M., Butta E. Isophasic transitions in polytrifluorochloroethylene. «J. Polymer Sci.», 1960, **44**, № 144, 421—427 (англ.; рез. франц., нем.).—Исследована зависимость скорости звука $V$ и коэф. поглощения (КП) в политрифторхлорэтилене от т-ры в интервале от —160 до 200° в области частот от 4 до 16 *кгц*. На кривой $V(T)$ при общем убывании $V$ с т-рой обнаружены три характерист. т-ры $T'_g = -58°$, $T_g = -48°$ и $T_s = -130°$, причем при $T'_g$ и $T_g$ происходит резкое изменение наклона кривой $V(T)$, а при $T_s$ — более плавное. При т-рах $< T'_g$ КП мал и почти не зависит от т-ры; при т-рах несколько выше $T_g$ механич. потери растут с ростом т-ры, проходят через плато (со слабо выраженным максимумом при $\sim 50°$) и затем снова быстро растут, образуя второй резко выраженный максимум при 140°. Предполагают, что при $T'_g = -58°$ начинается движение наиболее свободно вращающихся сегментов полимерной цепи, находящихся вблизи дефектов полимерной сетки в аморфных областях полимера. Движение (вращение) большинства сегментов начинает осуществляться при $T \sim 50°$, а при 140° происходит полное возбуждение всех молекулярных движений. Таким образом, переход из стеклообразного состояния (—58°) в высокоэластическое происходит в широком интервале т-р с постепенным включением в движение сегментов различных типов. Ю. Готлиб

6Р45. **О фазовом состоянии целлюлозы. (Дискуссия).** Роговин З. А. «Высокомолекул. соединения», 1960, **2**, № 10, 1588—1592.—Продолжение дискуссии о фазовом состоянии (ФС) целлюлозы (Ц) (см. РЖХим, 1960, № 21, 87268). Автор считает, что для однозначного решения вопроса о ФС полимеров нет достаточно однозначных эксперим. методов и приводит данные, подтверждающие, по его мнению, наличие кристаллич. фазы в Ц. Б. Геллер

6Р46. **Скорость роста сферолитов в полиэтиленоксиде.** Hirai Nishio, Satoh Tadaaki. The rate of spherulite growth of polyethylene oxides. «Repts Res. Lab. Surface Sci., Fac. Sci., Akayama Univ.», 1960, **1**, № 6, 143—150 (англ.).—Исследована температурная зависимость (в области 0—60°) линейной скорости роста $G$ сферолитов (СФ) в полиэтиленоксиде с мол. весом $M$ (600, 1000, 1540, 4000 и 6000). С увеличением т-ры меняется морфология растущих СФ. При низких т-рах ($\sim 10°$) соседние СФ разделены резкими границами; имеется упорядоченность ориентации в радиальном направлении. При более высоких т-рах ($\sim 40°$) эти свойства отсутствуют. Величина $G$ имеет небольшой максимум в области комнатных т-р, а затем быстро падает с ростом т-ры. Максим. $G$ превышает $10^3$ μ/мин, что больше наблюдаемой для других полимеров; это обусловлено, по-видимому, малой вязкостью при низких т-рах. С ростом $M$ кривые зависимости $G$ от т-ры смещаются в сторону более высоких т-р, значение $G$(макс.) при этом уменьшается. Уменьшение $G$ с ростом $M$ в области низких т-р объясняется тем, что скорость роста СФ в этой области определяется скоростью диффузии. На основании ранее найденных значений для теплоты плавления в регулярном кристалле и известной структуры цепей полиэтиленоксида в кристалле авторы нашли, что длина сегмента 5,60 Å и его мол. вес 113. Т. Бирштейн

6Р47. **Рекристаллизация полиэтилена во время отжига.** Statton W. O., Geil P. H. Recrystallization of polyethylene during annealing. «J. Appl. Polymer Sci.», 1960, **3**, № 9, 357—361 (англ.; рез. нем., франц.).—Показано, что толщина пластинчатых монокристаллов полиэтилена, полученных кристаллизацией из р-ра, может быть значительно увеличена посредством отжига при т-рах выше 110°. Эти изменения удается фиксировать методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и непосредственно в электронном микроскопе. Увеличение толщины пластинок происходит за счет их поперечной упорядоченности. Аналогичный рост монокристаллов происходит и при отжиге образцов, полученных кристаллизацией из расплава. Представляется достаточно очевидным, что подобная рекристаллизация связана с увеличением размеров складок цепочек без утраты последними конформации плоского зигзага. Хотя точный механизм этого процесса неясен, он должен включать движения цепочек в целом, при которых увеличение складок происходит за счет сближения концов одной и той же цепи. С. Френкель

6Р48. **Температурная зависимость скорости кристаллизации полиэтилена низкого давления.** Majer Josef. Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von Niederdruckpolyäthylen. «Kunststoff-Rundschau», 1960, **7**, № 8, 373—375 (нем.). — Полученные автором ранее (РЖХим, 1960, № 23, 95087) данные по общей скорости кристаллизации циглеровского полиэтилена использованы для проверки теорий кристаллизации полимеров Манделькерна (РЖХим, 1957, № 21, 69044) и Кале — Стюарта (РжХим, 1958, № 7, 23677). Подчеркивается, что теории могут быть проверены при условии подстановки в соответствующие кинетич. ур-ния очень точного значения т-ры плавления $T_m$ данного полимера. Показано, что $T_m$ следует определять посредством линейной экстраполяции кривой $\theta_\infty^{-1} = f(T^{-1})$ к $1/\theta_\infty = 1$, где $T$ — абс. т-ра, а $\theta_\infty$ — весовая доля аморфной фазы в полимере. Эксперим. данные лучше согласуются с теорией Кале — Стюарта, предполагающей нуклеацию (кристаллизацию) на пачковидных зародышах с последующим ростом, контролируемым образованием вторичных ядер. С. Френкель

6Р49. **Интерпретация зависимости вязкостных и вязкоупругих времен релаксации от концентрации, давления и напряжения с помощью свободного объема.** Ferry John D., Statton Robert A. The free volume interpretation of the dependence of viscosities and viscoelastic relaxation times on concentration, pressure, and tensile strain. «Kolloid — Z.», 1960, **171**, № 2, 107—111 (англ.; рез. нем.). — Предложенная ранее (РЖХим, 1956, № 11, 32678) концепция, связывающая времена релаксации жидкостей $\tau$ со свободным объемом, применена к описанию уменьшения $\tau$ в полимерах с уменьшением конц-ии полимера $c$ и давления $P_i$ и с увеличением напряжения $\varepsilon$. Показано, что влияние $c$, $P_i$ и $\varepsilon$ на $\tau$ описывается ур-ниями, аналогичными полученному в цитированной работе ур-нию $\lg a_T = -(1/2,303\ f_g)\cdot(T_i - T_g)/[f_g/\alpha_f +$

$+ T_i - T_g]$, описывающему зависимость τ от т-ры $a_T = \tau(T_i)/\tau(T_g)$ ($T_g$ — т-ра стеклования, $T_i$ — т-ра опыта, $f_g$ — свободный объем в $T_g$, $\alpha_f$ — относительный коэф. расширения свободного объема). В ур-нии, описывающем влияние $c$, $a_T$ заменяется на $a_c = \tau(c)/\tau(\rho_2)$ ($\rho_2$ — плотность чистого полимера), $f_g$ на $f_2$ (свободный объем чистого полимера), $\alpha_f$ на $f_1$ (свободный объем р-рителя) и $T_i - T_g$ на $1 - c/\rho_2$. Отсюда $(d \lg a_c / dc)_{c\to\rho_2} = f_1 v_2 / 2{,}303 f_2^2$, т. е. понижение времен релаксации больше в р-рителях с большим свободным объемом и резко возрастает с приближением к $T_g$ (из-за убывания $f_2$). В ур-нии, описывающем влияние $P_i$, $a_T$ заменяется на $a_P = \tau(P_i)/\tau(P_0)$, $f_g$ на $f_0$ (свободный объем при давлении $P_0$), $\alpha_f$ на $\beta_f$ (относительная сжимаемость свободного объема), $T_i - T_g$ на $(P_i - P_0)$. Эксперим. данные по зависимости вязкости ряда в-в от $P_i$ действительно удовлетворяют линейной зависимости между $(P_i - P_0)/\lg a_T$ и $P_i - P_0$ с разумными значениями $f_0 = 0{,}06$—$0{,}10$ и $\beta_f = (0{,}5$—$2{,}1)) \cdot 10^{-11}$, хотя для ряда других в-в $a_P$ экспоненциально зависит от $P_i$, что может означать уменьшение $\beta_f$ с ростом $P_i$. В ур-нии, описывающем влияние $\varepsilon$, $a_T$ заменяется на $a_\varepsilon = \tau(\varepsilon)/\tau(0)$, $f_g$ на $f_0$ (свободный объем при $\varepsilon = 0$), $\alpha_f$ на $(\beta_f/\beta)(1 - 2\mu)$ ($\beta$ — макроскопич. относительная сжимаемость, $\mu$ — коэф. Пуассона) $T_i - T_g$ на $\varepsilon$. Указанные ур-ния справедливы, если доля свободного объема $f \geqslant 0{,}08$. О. Птицын

6Р50. **Вязкоупругость и жидкостная структура полимеров.** Mason P. Polymer viscoelasticity and liquid structure. «Research», 1960, **13**, № 6, 234—240 (англ.).—Обзор и обсуждение основных эксперим. и теоретич. работ по вязкоупругим свойствам полимеров, главным образом в переходной области от вязкоупругого к стеклообразному состоянию, за последние 15—18 лет. Ю. Готлиб

6Р51. **Динамические механические свойства полиэтилена в интервале температур 25—150°.** Fitzgerald Edwin R., Watson M. T. Dynamic mechanical properties of polyethylene from 25° to 150° C. «J. Acoust. Soc. America», 1960, **32**, № 5, 584—593 (англ.).—Проведены исследования комплексной податливости ($J^* = J' - iJ''$) для трех полиэтиленовых образцов с увеличивающимся отношением $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 19$ (A), 70 (B) и 100 (C) в интервале т-р 80—150° и в интервале частот от 25 до 2500 *гц*. Внезапное увеличение податливости происходит при всех частотах в точке плавления для всех образцов. Выше точки плавления $J'$ одинакова для всех полиэтиленов, но $J''$ не одинакова. При частоте 210 *гц* $J''$ увеличивается последовательно от A к B и C, при частоте 1300 *гц* это соотношение нарушается с ростом т-ры. Величина тангенса механич. потерь ($J''/J'$) также дает внезапный скачок в точке плавления, но максимум при этой т-ре не наблюдается. Попытка наложения данных для образцов B и C в точке плавления не удалась, хотя $J'$ хорошо налагается, что свидетельствует о наличии вторичного максимума $J''$, зависящего от частотной характеристики материала. Ю. Панов

6Р52. **Исследование динамических механических свойств некоторых полиамидов.** Woodward A. E., Crissman J. M., Sauer J. A. Investigations of the dynamic mechanical properties of some polyamides. «J. Polymer Sci.», 1960, **44**, № 143, 23—34 (англ.; рез. франц., нем.).—Исследуются динамические механич. свойства [механич. потери (МП), резонансная частота (РЧ) и динамич. модуль (ДМ)] для полигексаметиленадипамида (I) с различным содержанием воды (0, 0,9, 3,3 и 6,4 вес.%) в интервале резонансных частот от 100 до 2000 *гц* при т-рах 100—450° К. Максимум МП и дисперсия ДМ при 170° К уменьшаются по мере высушивания образцов; пик МП и дисперсия ДМ при 370° К смещаются до 280° К при 6,4% воды. Третий пик МП появляется при 240—250° К, а для соответствующего ДМ наблюдается рост в интервале 150—250° К. Исследованы также образцы **I**, содержащие 10,5 вес.% метанола, у которых обнаружен широкий пик при 255—260° К, и сухие образцы полигексаметиленсебацамида, полидекаметиленсебацамида, 17 и 58%-ного N-метилированного полидекаметиленсебацамида. У трех последних образцов главный пик МП смещается от 340 до 285° К, а низкотемпературный максимум при 160—170° К почти не смещается. 17%-ный N-метилированный полидекаметиленсебацамид обладает по сравнению с другими полимерами наивысшим кажущимся модулем в интервале 110—160° К, при всех т-рах ниже т-ры главного аморфного перехода этот образец имеет больший модуль, чем исходный неметилированный полимер. Обсуждается природа переходов, определяющих наблюдаемые максимумы МП. Ю. Готлиб

6Р53. **Ориентация в потоке и сопротивление на разрыв модельного линейного полимерного твердого тела.** Hsiao C. C. Flow orientation and fracture strength of a model linear hard polymer solid. «J. Polymer Sci.», 1960, **44**, № 143, 71—79 (англ.; рез. франц., нем.).—Рассмотрено влияние предварительной ориентации в потоке на сопротивление разрыву для модели линейного полимерного твердого тела. Поскольку механич. разрыв полимера обусловливается наличием слабых мест, можно предполагать, что сопротивление на разрыв определяется лишь числом, а не направлением линейных элементов, пересекающих единицу поверхности разрыва. Сопротивление на разрыв для ориентированного образца в любом направлении $\sigma^*_j = 1/2\pi \cdot \lambda F l \varrho f_0 \int_0^{2\pi}\int^{\pi/2} S_j^* \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$, где $\lambda$ — число линейных элементов на единицу объема в единице телесного угла, $l$ — длина индивидуального элемента, $\varrho$ — плотность функции распределения элементов в неориентированном образце, $f_0$ — доля неразорванных элементов, $F$ — сила, требуемая для разрыва цепей на отдельные элементы, $S^*_j$ — единичный вектор, нормальный к поверхности разрыва. Рассматривая положение произвольно ориентированного вектора после трехмерного растяжения ($\varepsilon_x$, $\varepsilon_y$, $\varepsilon_z$) и производя интегрирование, автор находит выражение $\sigma_z$ как функцию $\varepsilon_x$, $\varepsilon_y$, $\varepsilon_z$. Теоретич. кривые хорошо согласуются с эксперим. данными для аморфного полистирола при ε от 0 до 6 и, частично, для кристаллич. полиэтилена при —100° при ε от 0 до 35. Т. Бирштейн

6Р54. **Исследование энтропийных напряжений различных текстильных волокон.** Dars S. Leonard. An entropy stress study of various textile fibers. «Text. Res. J.», 1960, **30**, № 5, 372—380 (англ.).—В целях распространения кинетич. теории упругости на текстильные волокна (ВЛ) произведено разложение общего растягивающего напряжения $Z$, приложенного к ВЛ, на а) напряжение $Z_u$, зависящее от изменения внутренней энергии ВЛ и б) на энтропийное напряжение $Z_s$, связанное с изменением конфигурации молекул. $Z_s$ экспериментально определено из угла наклона кривой, характеризующей температурную зависимость напряжения в растянутом ВЛ с фиксированной длиной. Описан прецизионный прибор для этих измерений в интервале т-р, близких к $\sim 20°$. Найдено, что у найлоновых, акриловых и полиэфирных ВЛ, в отличие от резины, при растяжении мало меняется $Z_s$ и почти линейно возрастает $Z_u$, т. е. что их упругость связана с деформацией хим. связей. $Z_s$ неориентированного вискозного ВЛ при растяжении последнего меняется мало, а у ориентированных ВЛ, напротив, очень сильно. В-ва, вызывающие набухание ВЛ, снижают в них энергетич. силы и увеличивают энтропийные, что объясняется разъединением макромолекул. В случае волоса р

невелика. Роль $Z_s$ становится все менее значительной в следующем ряду: резина, полиэтилен, найлон, полиэфирные ВЛ, акриловые ВЛ, целлюлоза.

В. Штуцер

6Р55. **Влияние воды на молекулярную подвижность полиамидов.** Polyamiden. Illers Karl-Heinz. Der Einfluß von Wasser auf die molekularen Beweglichkeiten von «Makromolek. Chem.», 1960, 38, № 168—188 (нем.; рез. англ.).—Исследовали динамич. механич. свойства 6,12-полиамида методом вращательных свободных колебаний при изменении частоты колебаний от 0,1 до 3 *гц* в интервале т-р от —180 до 60° в функции от содержания воды. Наблюдение велось за α-, β- и γ-релаксационными процессами. Образцы имели степень кристалличности до 28% и различное содержание воды. β-Релаксационный процесс при частоте 1 *гц* и т-ре —75° интерпретируется вращательным движением молекул воды, связанных водородными связями с амидными группами основной цепи, поскольку у образцов, полностью высушенных с помощью $CaCl_2$, этот процесс не наблюдается. Определены спектры времен релаксации и кажущаяся энергия активации этого процесса; последняя изменяется от 11 до 22 *ккал/моль* при т-ре —73°.

Ю. Панов

6Р56. **Улучшение основных свойств отлитых уретановых эластомеров.** Pigott K. A., Frye B. F., Allen K. R., Steingiser S., Darr W. C., Saunders J. H., Hardy E. E. Development of cast urethane elastomers for ultimate properties. «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 3, 391—395 (англ.).—Рассматривается изменение свойств уретановых эластомеров с изменением их структуры при варьировании полиэфиров, диизоцианатов (I), пластификаторов и поперечной сшивки. Полимеры с более высокой твердостью и прочностью получаются в случае большей симметрии и жесткости молекул I, в то время как гибкость молекул I и специфич. разделение боковых метильных групп обусловливают эластичность полимера. Изменение структуры полиэфиров показывает, что чем больше разделены эфирные группы, тем выше гибкость при низких т-рах и больше прочность при раздире. Увеличение пространственных размеров эфирных групп уменьшает гибкость при низких т-рах и обеспечивает при ~20° большие твердость, модуль упругости и остаточное удлинение. Применение алифатич. гликолей в качестве пластификаторов приводит к уменьшению предела прочности при разрыве и увеличению прочности при раздире, модуля упругости и твердости. Увеличение степени сшивки полимера приводит к ухудшению его свойств и сдвигает область стеклования в сторону более высоких т-р.

Ю. Панов

6Р57. **Макромолекулярные системы как источник механической энергии.** Kuhn W. Systèmes macromoléculaires producteurs d'énergie mécanique. «Ind. chim. belge», 1960, 25, № 7, 791—800 (франц.; рез. флам., англ., нем.).—Исследуется вопрос о возможности преобразования различных форм хим. энергии в механическую в макромолекулярных системах. В качестве таковых выбраны: 1) искусственный pH-мускул, 2) окислительно-восстановительный мускул и 3) мускул, в котором образуется нерастворимая соль. Подробно исследован переход хим. энергии в механическую на примере искусственного pH-мускула, который представляет собой пленку, приготовленную из 50% полиакриловой к-ты и 50% поливинилового спирта, помещенную в слегка подкисленную воду. При изменении pH среды, например при добавлении NaOH, пленка вытягивается, а при дальнейшем добавлении HCl пленка сокращается до первоначальной длины. Рассмотрены закономерности перехода хим. форм энергии в механическую.

С. Любина

6Р58. **Кристалличность подвергнутых вытяжке волокон полиэтилентерефталата.** Farrow G. Crystallinity in drawn fibers of polyethylene terephthalate, «J. Appl. Polymer Sci.», 1960, 3, № 9, 365 (англ.).—Определяли плотность ϱ и снимали рентгенограммы аморфных и умеренно ориентированных растяжением образцов пряжи из полиэтилентерефталата и полиэтиленметилтерефталата. Кристалличность подвергнутых вытяжке образцов была практически равна нулю, а рентгенограммы обоих типов волокон были совершенно тождественны. Тем не менее ϱ возрастала при вытяжке с 1,335 до 1,355 *г/см*³. Из этого следует, что между «рентгенографич.» степенью кристалличности и ϱ подвергнутых вытяжке волокон полиэтилентерефталата нет никакой корреляции, поскольку ϱ аморфного материала не является постоянной величиной.

С. Френкель

6Р59. **Влияние веществ, вызывающих набухание, на связывание водородными связями и эластическое поведение полиамидов и полиуретанов.** Illers Karl-Heinz, Jacobs Herbert. Der Einfluß von Quellungsmitteln auf die Wasserstoffbrücken-Bindung und das elastische Verhalten von Polyamiden und Polyurethanen, «Makromolek. Chem.», 1960, 39, № 3, 234—237 (нем.).—Введение в-в, разрушающих водородные связи в полиамидах и полиуретанах, должно приводить к уменьшению расстояний между отрезками цепей, состоящими из $CH_2$-групп в аморфных областях, что следует из данных по увеличению плотности с ростом содержания поглощенной воды (РЖХим, 1960, № 18, 76006). Такое повышение плотности должно приводить к росту модуля. В связи с этим исследован сдвиговый модуль найлонов 6 и 612 и полиуретана из 1,6-гександиизоцианата и 1,4-бутандиола в области т-р от —180 до 60° методом свободных вращательных колебаний на частоте 1 *гц* при различных содержаниях в полимерах сорбированных воды и спиртов (метилового, этилового, пропилового и бутилового). Установлено, что в области т-р ниже т-ры стеклования величина модуля сдвига тем выше, чем больше содержание спирта при содержании последнего до 28 мол.%; при более высоких т-рах спирт оказывает уже пластифицирующее действие и модуль снижается. Для полиамидов модуль измерен во всех областях дисперсии α, β и γ, и найдено, что во всех случаях наблюдается рост модуля с увеличением конц-ии спирта. В ряде случаев модуль проходит через максимум при определенной конц-ии спирта. Результаты объяснены, исходя из того, что разрушение водородных связей, удерживающих цепи на определенных расстояниях, приводит к более плотной упаковке аморфных областей и увеличению влияния дисперсионных сил между $CH_2$-группами на величину модуля. Это явление сопоставлено с изменениями плотностей в бинарных смесях неэлектролитов.

Ю. Липатов

6Р60. **Межмолекулярные связи нитрата целлюлозы с различными растворителями и пластификаторами.** Chérubin Gilbert. Liaisons intermoléculaires du nitrate de cellulose avec divers solvant et plastifiants. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1960, 57, № 5, 361—373 (франц.).—Взаимодействие нитроцеллюлозы с ацетоном, камфорой и диэтилфенилмочевиной (I) исследовали различными оптич. методами в р-ре и на пластифицированных пленках. ИК-спектроскопия выявляет наличие во всех случаях водородных связей. Во всех случаях мол. отношение иммобилизованный пластификатор/мономерное (глюкозное) звено в среднем приблизительно равно 1. Выше этого отношения пластификаторы действуют уже скорее как обычные р-рители, и цепочки нитроцеллюлозы приобретают некоторую подвижность. Водородные связи во всех трех системах образуются между свободными гидроксилами нитроцеллюлозы и карбонилами пластификаторов. В случае камфоры и I отношение 1 : 1 обусловлено просто стерич. несовместимостью глюкозных звеньев и молекул пластификатора в иных пропорциях. Ацетон

может обратимо связываться и в бо́льших кол-вах, особенно тринитроцеллюлозой. С. Френкель

6Р61. **Поляризационно-оптическое исследование процессов пластической деформации при помощи растворов и гелей этилцеллюлозы.** Осокина Д. Н., Гзовский М. В., Виноградов Г. В., Павлов В. П. «Коллоидн. ж.», 1960, 22, № 4, 434—442 (рез. англ.).—Изучены процессы пластич. деформации р-ров и гелей этилцеллюлозы (ЭЦ) поляризационно-оптич. методом, позволяющим визуализировать и моделировать процессы течения дисперсных систем и высокополимеров. В качестве хорошего р-рителя применяли бензиловый спирт (I), а в качестве плохого — дибутилфталат (II). Диапазон исследованных конц-ий 10—35% ЭЦ при 10—50°. Содержание этоксильных групп в полимере 46,25%, мол. вес. ЭЦ 77 000. Измерения проводили с применением фотопластовискозиметра. Р-ры и гели ЭЦ являются весьма активными фотопластичными материалами с модулем сдвига $\tau_m = 0{,}01—1{,}0$ *кГ/см²* и вязкостью $\eta = 10^2—10^7$ *пуаз*. В I р-ры характеризуются малой степенью структурирования и обладают почти линейной зависимостью двойного лучепреломления от $\tau_m$ и скорости деформации $D$. В смесях I и II при увеличении содержания II р-ры ЭЦ превращаются в пластичные структурированные тела с нелинейной зависимостью оптич. активности от $\tau_m$ и $D$. Авторы рассматривают деформацию р-ров и гелей ЭЦ как релаксационный процесс и констатируют зависимость фотопластич. свойств от времени релаксации системы. Б. Геллер

6Р62. **Вязкость политетрафторэтилена выше температуры плавления.** Case L. C. Viscosity of polytetrafluoroethylene above the melting point. «J. Appl. Polymer Sci.», 1960, 3, № 8, 254 (англ.).—Пользуясь литературными данными (РЖХим, 1957, № 24, 77266) по вязкости расплавов политетрафторэтилена (I) автор показывает, что график зависимости логарифма вязкости от обратной величины абсолютной т-ры состоит из двух отрезков прямых, пересекающихся при $\sim 365°$. Ниже и выше этой т-ры значения энергии активации течения равны соответственно 25 и 52 *ккал/моль*. Автор считает, что истинная величина энергии активации процесса молекулярного движения в расплаве I близка к 25 *ккал/моль*. Она выше, чем у других полимеров вследствие жесткости цепи I. Выше 365° начинается термич. деградация I. Длина кинетич. цепи деградации меньше, чем средняя длина молекулы I; энергия активации разрыва цепи $I \simeq 80$ *ккал/моль*. При течении расплава I при температуре выше 365° кажущаяся энергия активации велика, так как включает в себя энергию разрыва некоторого числа молекул I. И. Слоним

6Р63. **Исследование фотоэластичности полимеров.** Кавада Кодзо. «Кобунси», 1960, 9, № 3, 184—187 (японск.)

6Р64. **Определение коэффициента диффузии новым приближенным методом.** Ito Yukio. «Korē kagaku дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 5, 855—859, A44 (японск.; рез. англ.).—Показана непригодность метода Баррера (Trans. Faraday, Soc., 1936, 35, 628) для определения коэф. диффузии $D$ и коэф. растворимости $S$ газов в пленках полимера ниже т-ры стеклования. Получена ф-ла, позволяющая определять $D$ и $S$ при скорости выравнивания конц-ии $c$ газа по обе стороны пленки, разделяющей два объема с разными исходными $c$. Определены $D$ и $S$ разных газов в полиэтилене низкого давления. Показано, что $D$ падает с ростом размеров молекул газа и что растворимость линейно зависит от критич. т-ры или т-ры кипения газов. Из резюме автора

6Р65. **Последовательная дифференциальная абсорбция паров стеклообразными полимерами.** Kishimoto Akira, Fujita Hiroshi, Odani Hisashi, Kurata Michio, Tamura Mikio. Successive differential absorptions of vapors by glassy polymers. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 5, 594—598 (англ.).—Исследовано влияние структурных полимеров (ПМ) на их сорбционные свойства на системах: полиметилметакрилат — метилацетат, атактич. полистирол — бензол, нитроцеллюлоза — ацетон, ацетатцеллюлоза — метилацетат, изотактич. полистирол низкой кристалличности — бензол, изотактич. полистирол высокой кристалличности — бензол. Исследования проводились при т-рах ниже т-ры стеклования. Для систем с аморфным ПМ процесс последовательной дифференциальной абсорбции начинает подчиняться закону Фика только при достижении некоторой конц-ии, когда смесь ПМ — жидкость переходит в каучукоподобное состояние. Кристаллич. полимеры во всем интервале исследованных конц-ий не подчиняются закону Фика. При этом наблюдаются 3 типа отклонений: сигмоидный, двухстадийный и псевдо-фиковский. Последовательность чередования этих типов отклонений при абсорбции зависит от выбранной пары ПМ — жидкость. Изучена концентрационная зависимость 2-й стадии для двухстадийного процесса, и показано, что она смещается в область меньшего времени с увеличением исходной конц-ии. Для аморфных ПМ скорость смещения гораздо больше, чем для кристаллических. Г. Никонович

6Р66. **Растворимость и диффузионная способность азота в полиэтилене.** Lundberg J. L., Wilk M. B., Huyett M. J. Solubilities and diffusivities of nitrogen in polyethylene. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 6, 1131—1132 (англ.).—Описана методика исследования сорбции азота полиэтиленом (I) при давлениях до 650—680 атм. Параметры ур-ния диффузии — коэф. диффузии и начальное значение числа свободных молекул — определяли по эксперим. кривой зависимости числа молекул от времени с помощью ур-ния диффузии. Затем определяли растворимость на единицу $—CH_2—$ как функцию давления и т-ры. Коэф. диффузии $N_2$ в I составляет $2{,}8 \cdot 10^{-5}$ *см² сек⁻¹* при $1/T = 2{,}0 \cdot 10^{-3}/°K$, возрастает до $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ *см² сек⁻¹* при $1/T = 2{,}2 \cdot 10^{-3}/°K$, после чего вновь уменьшается до $2{,}9 \cdot 10^{-5}$ при $1/T = 2{,}5 \cdot 10/°K$. Авторы полагают, что наличие максимума коэф. диффузии может являться следствием техники эксперимента. Энергия активации для диффузии $N_2$ в I оказывается равной $\sim 4$ *ккал/моль* при 125,8° и убывает с ростом т-ры. Т. Бирштейн

6Р67. **Определение связей между красителями и целлюлозой методом сорбции йода. Сообщение XV. О внедрении йода в упорядоченные области решетки целлюлозы и об их учете при определении степени кристалличности с помощью сорбции йода.** Schwertassek Karl. Der Nachweis von Bindungen zwischen Farbstoffen und Cellulose mit der Jodsorptionsmethode. 15. Mitt. Über den Zusammenhang von Jodsorption und dem Kristallisationszustand von Cellulosefasern. «Faserforsch und Textiltechn.», 1960, 11, № 4, 159—164 (нем.; рез. русск., англ.).—Увеличение степени кристалличности, обусловливающее падение сорбции йода целлюлозным волокном при крашении кубовыми красителями, связано только с рекристаллизацией целлюлозы в процессе обработки горячей водой. Сам краситель включен в волокно чисто механически. В случае субстантивных и реактивных красителей образуются хим. или адсорбционные связи между красителем и целлюлозой, что также приводит к уменьшению сорбции йода. Степень влияния красителя на величину сорбции йода определяется из разности сорбций волокон, обработанных горячей водой и окрашенных соответствующим красителем в тех же условиях. Уменьшение сорбции связано в данном случае с уменьшением дефектов решетки и частичным замещением гидроксильных групп целлюлозы красителем. Указанный эффект наиболее четко проявляется для вискозных

локон и в меньшей степени для хлопкового волокна. Сообщение XIV см. РЖХим, 1959, № 23, 84552.

Г. Никонович

**6Р68. Исследование равновесия в системе крахмал — спирто-водная смесь.** Куриленко О. Д., Яковкина Е. А. «Коллоидн. ж.», 1960, **22**, № 3, 282—287 (рез. англ.).—Определена зависимость сорбции воды и спирта (СП) крахмалом (КР) от состава водно-спирт. смеси (ВСС), а также от теплоты смачивания. Выведены ур-ния для расчета кол-в воды и СП, поглощенных 1 *г* КР. Составы равновесных смесей определяли рефрактометрически. Максим. кол-во СП, адсорбированное 1 *г* КР, соответствует конц-ии СП в равновесной ВСС, равной 75—80%. Предполагают, что СП адсорбируется только на гидратированном КР или что адсорбируются гидраты СП. Кол-во воды, поглощенной КР, уменьшается с увеличением конц-ии СП. Построены кривые зависимости кол-ва сорбированных воды и СП от конц-ии СП.

Г. Никонович

**6Р69. Исследование адгезии пленок высокополимеров.** Meffroy-Biget A.-M., Nicco A. Contributions a l'étude de l'adherence des films de macropolymères. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1960, **57**, № 5, 398—408 (франц.).—Исследована адгезия пленок нитроцеллюлозы на поверхности полированного и матового стекла. Для получения пленок использована целлюлоза с содержанием азота 11,6% (фракции различной гомогенности с мол. весом от 2500 до 40 тыс.) в виде 20%-ных р-ров в ацетоне, амилацетате и этиленгликоле. Изучено влияние толщины пленки, степени полимеризации (СП), кривой распределения, природы р-рителя и содержания пластификатора (бутилфталат). Оценка адгезии производилась по времени отслаивания пленок от подложки ($T$) при погружении их в воду. Зависимость $T$ от характеристич. вязкости имеет вид убывающей экспоненциальной функции с точкой разрыва для СП, соответствующей появлению пленкообразующих свойств. Порог образования точек разрыва варьирует в зависимости от природы р-рителя, применяемого для получения пленок. Влияние толщины пленки на адгезию различно и зависит от СП образца, поэтому для сопоставления результаты следует экстраполировать к стандартной величине пленки. Максимум адгезии соответствует появлению пленкообразующих свойств; при этом область проявления максим. адгезии очень ограничена и адгезия в этом интервале является возрастающей функцией гомогенности образца. Это обстоятельство объясняет различия в пленкообразующих свойствах и в адгезии у образцов с одинаковой СП. Следы р-рителя в присутствии пластификатора понижают адгезию, и их влияние аналогично действию понижения гомогенности образца. Результаты, получаемые на матовом и на полированном стекле, сходны друг с другом.

В. Щекин

**6Р70. Средний квадрат дипольного момента полярных полимеров.** Оку Тацуо. «Буссэйрон кэнкю», 1960, 7, № 3, 260—272 (японск.; рез. англ.).—Рассмотрено поведение цепи полярного полимера вида $(-CH-CHR-)_N$ в неполярных р-рителях. С учетом эффекта исключенного объема и параметра $x$, характеризующего взаимодействия между группами $CH_2$ и CHR, получена следующая ф-ла среднего квадрата дипольного момента: $\langle\mu^2\rangle = {}^3/_4 N\mu_0^2[1 + {}^1/_3({}^3/_2\pi b^2)^{3/2}x + 0{,}349({}^3/_2\pi b^2)^3\sqrt{N}x^2 + \ldots]$, где $N$ — степень полимеризации, $\mu_0$ — значение дипольного момента мономера и $b$ — длина С—С-связи.

Из резюме авторов

**6Р71. Электрические свойства макромолекул. V. Теория ионной поляризации в полиэлектролитах.** O'Konski Chester T. Electric properties of macromolecules. V. Theory of ionic polarization in polyelectrolytes. «J. Phys. Chem.», 1960, **64**, № 5, 605—619 (англ.).—Показано, что явление переноса ионов влияет на величину диэлектрич. постоянной. Эффект возникновения избыточной проводимости описывается с помощью двухмерной поверхностной проводимости, диэлектрич. постоянной и объемной проводимости, а также анизотропии двух последних величин. Детально рассмотрены изотропные сферы с целью выяснения влияния поверхностной проводимости на внутреннее поле, наведенную поляризацию, диэлектрич. постоянную, дисперсию и проводимость системы. Найдено приближенное решение для эллипсоидов, цилиндров и дисков. Показано, что несимметричные частицы с однородной поверхностной проводимостью электрически эквивалентны частицам анизотропной объемной проводимости. Получены ур-ния для комплексной диэлектрич. проницаемости, времен релаксации, высокочастотных и низкочастотных диэлектрич. инкрементов и проводимости для разбавленных систем эллипсоидальных частиц. В ориентированных системах перенос противоионов вызывает сильную анизотропию проводимости, усиливаемую анизотропией коэф. трения полиионов. Внутреннее поле зависит от ориентации, и подвижность полиионов может сильно повысить коэф. трения. Поляризация противоионной атмосферы уменьшает внутреннее поле, уменьшая таким образом постоянную дипольную поляризацию. Библ. 72 назв. Сообщение IV см. РЖХим, 1960, № 13, 55506.

Из резюме автора

**6Р72. Исследование диэлектрических потерь простых полиэфиров.** Михайлов Г. П., Эйдельнант М. П. «Высокомолекул. соединения», 1960, **2**, № 10, 1552—1556 (рез. англ.).—Исследовали зависимость $\mathrm{tg}\,\delta = \varphi(T)$ для поликсилиленоксида (I) и полиоксиметилена (II). Установлено, что на частоте 400 *гц* в интервале т-р от —160 до 40° I имеет три максимума потерь: первый (при —112°) связан с дипольно-радикальными потерями (ДРП) и обусловлен релаксацией полярных сложно-эфирных групп в аморфной области; второй (при —60°) связан также с ДРП и, возможно, обусловлен концевыми —ОН-группами, способными образовывать водородные связи, или релаксацией эфирных групп в кристаллич. областях полимера, причем последнее более вероятно; третий (при 10°) связан с дипольно-эластич. потерями (ДЭП). Для II обнаружена несимметричная область максимума $\mathrm{tg}\,\delta$ при т-ре —60° на частоте 400 *гц*, которую связывают с наложением ДРП на ДЭП. Установлено, что для простых и сложных полиэфиров введение в цепь ароматич. ядер повышает т-ры областей максимумов ДРП и что время релаксации у простых эфиров меньше, чем у сложных, имеющих то же кол-во ароматич. ядер в цепи. Сделан вывод, что ДРП в случае простых полиэфиров обусловлены —О-группой, а в случае сложных полиэфиров —СОО-группой.

В. Битюков

**6Р73. О влиянии строения полиэфиров на температуры областей максимумов диэлектрических потерь.** Михайлов Г. П., Эйдельнант М. П. «Высокомолекул. соединения», 1960, **2**, № 10, 1548—1551 (рез. англ.).—Исследована зависимость $\mathrm{tg}\,\delta = \varphi(T)$ для гексаметилентерефталата (6 МТ) и декаметилентерефталата (10 МТ) на частоте 1 *кгц*. Обнаружено два максимума потерь: дипольно-радикальные и дипольно-эластич. потери (ДРП и ДЭП соответственно), зависящие от кристалличности образцов. Из зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$ получены энергии активации ДРП, равные 12 и 11,5 *ккал/моль* и энергии активации ДЭП, равные 60 и 65 *ккал/моль* для 6 МТ и 10 МТ соответственно. Установлено, что т-ра максимума ДРП понижается с ростом числа метиленовых групп в меньшей степени для полиэфиров ароматич. к-т, чем для полиэфиров ароматич. спиртов, в то время как т-ра максимума ДЭП увеличивается с ростом числа ароматич. ядер.

В. Битюков

**6Р74. Изменение диэлектрических свойств полиэтилентерефталата при термической деструкции и в процессе кристаллизации.** Hellwege K. H., Lang-

bein G. Veränderung der dielektrischen Daten von Polyäthylenterephthalat beim thermischen Abbau und während der Kristallisation. «Kolloid-Z.», 1960, 172, № 1, 44—50 (нем.).—Проведено исследование зависимости ε и tg δ полиэтилентерефталата в интервале т-р 20—320° от времени обжига образцов при т-ре выше т-ры плавления, равной 280°. В процессе деструкции в полимере образуется дополнительное число групп —OH, которые обусловливают изменение величин ε и tg δ при заданных т-ре и частоте измерения. По мере увеличения времени обжига изменяется диэлектрич. поведение образцов в процессе кристаллизации. Анализ этих данных позволил установить зависимость времени кристаллизации от т-ры. Наиболее быстро кристаллизация протекает приблизительно при 200°. Предлагается феноменологич. описание этой зависимости. Библ. 8 назв. Ю. Папов

**6P75. Замечание по поводу механизма диэлектрического поглощения в поливинилхлориде.** Ishida Yoichi. A note on the mechanism of the dielectric absorption of polyvinyl chloride. «Kolloid-Z.», 1960, 171, № 1, 71—72 (англ.). — С целью выяснения механизма низкотемпературного максимума диэлектрич. потерь (β-поглощение) в поливинилхлориде проведены измерения диэлектрич. проницаемости $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$ в данной области поглощения для образцов с различной степенью полимеризации (200, 1000 и 1400). Поскольку низкотемпературное β-поглощение не связано со значительным диффузионным перемещением сегментов, возможны две причины, обусловливающие это перемещение: 1) движение более подвижных конечных групп цепей и 2) малые смещения диполей вблизи «замороженных» положений сегментов в стеклообразном поливинилхлориде. В случае механизма (1) должна наблюдаться сильная зависимость (убывание) $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$ от степени полимеризации при данной т-ре. Экспериментальные данные показывают, что $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$ при т-ре 45,5° практически не зависит от степени полимеризации (соответствующие значения $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty : 0{,}71 \pm 0{,}02$, $0{,}64 \pm 0{,}02$ и $0{,}69 \pm 0{,}02$), откуда следует, что β-поглощение связано с мол. механизмом типа (2). Ю. Готлиб

**6P76. Влияние сорбционной формы связи воды на электрические свойства органических диэлектриков.** Родионова Н. А. В сб. «Физика диэлектриков». М. АН СССР, 1960, 194—202. Дискус., 215—219.—Измерен tg δ (в диапазоне частот 400 *гц* — 100 *мгц*) ряда полимеров, у которых поглощение влаги осуществляется по механизму активированной диффузии,— полиэтилена, полистирола, политетрафторэтилена, политрифторхлорэтилена, поликапролактама (I), полигексаметиленадипамида (II), полигексаметиленсебацамида (III) и полиуретана (IV). Установлено, что для аморфного полистирола или частично закристаллизованного полиэтилена появляется новый максимум потерь при $10^7$ *гц*, связанный с сорбцией воды. Для высококристаллич. образцов политрифторхлорэтилена и политетрафторэтилена влияние сорбции воды не обнаружено. Для II, III и IV обнаружены увеличение и смещение максимума потерь в сторону низких частот с увеличением кол-ва сорбированной воды; для I обнаружен только рост tg δ. Для I, II, III и IV наблюдали также повышение электропроводности. Изменение электрич. свойств связывают с плотностью упаковки полимера. В. Битюков

**6P77. Исследование электропроводности полимеров.** I. Сажин Б. И., Скурихина В. С. **К методике измерений удельных объемных сопротивлений порядка $10^{17}$—$10^{19}$ ом·см.** II. Сажин Б. И., Стафеева Н. П. **Политрифторхлорэтилен.** «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 10, 1535—1540; 1541—1547 (рез. англ.)

**6P78. Влияние фазового состояния полиэтилена при облучении на характер образующейся сетки.** Ушаков Г. П., Гущо Ю. А., Лазуркин Ю. С., Казаков В. С. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 10, 1512—1520 (рез. англ.).—Полиэтилен низкого давления в аморфном состоянии (расплав при 130—160°) и в кристаллич. состоянии (45—50°) облучал дозами от 150 до 1625 Мград в реакторе. Из температурных зависимостей модуля упругости $E$ и высокоэластич. модуля $E_\infty$, а также из термомеханич. кривы облученного полиэтилена установлено, что при облу чении аморфного полимера наблюдаются снижени т-ры плавления ($T$(пл.)) с увеличением густоты сетк и падение кристалличности, а при облучении в кри сталлич. состоянии — также уменьшение кристалли ности и меньшее, чем в первом случае, снижени $T$(пл.), а затем постоянство ее и рост. Обнаруженны эффекты объясняют тем, что в аморфном полимер возникающая сетка фиксирует неупорядоченност цепей и снижает кристалличность, в то время ка в кристаллич. полимере сшивки, снижая кристалли ность и $T$(пл.), одновременно фиксируют локальну упорядоченность цепей и повышают $T$(пл.) оставши ся кристаллов. В. Битюк

**6P79. Ультрафиолетовое облучение полиэтилакр лата в вакууме. I. Набухание, растворимость и вя кость. II. Механизм реакции.** Jacobs Harve Steele Richard. Ultraviolet irradiation of po (ethyl acrylate) in vacuum. I. Swelling solubility, a viscosity. II. Mechanism of the reaction. «J. Appl. Pol mer Sci.», 1960, 3, № 8, 239—244; 245—250 (англ.; р франц., нем.).—*I.* Исследовано изменение способност к набуханию, растворимости и [η] пленок полиэти акрилата (I) после облучения (ОБ) их в вакууме У светом (254 *мμ*). Из кривых зависимости содержан растворимой фракции в полимере, а также степени н бухания от времени ОБ видно, что после коротко периода содержание нерастворимой фракции и ст пень набухания уменьшаются, указывая на увелич ние содержания поперечных связей. После продолж тельного ОБ часть полимера остается растворимо с увеличением времени ОБ значение [η] растворимо фракции падает. По данным растворимости на осно теории Чарлсби для случая ионизирующего ОБ (с РЖХим, 1956, № 18, 58303) оценено соотношение пр цессов поперечного сшивания и деградации (Д), пр текающих при ОБ, и показано, что сшивание дв мономерных единиц сопровождается одним актом Д Данные о содержании поперечных связей, оцененн на основании теории Чарлсби, а также из опытов п набуханию, применены для вычисления $\chi_1$-парамет взаимодействия полимера с р-рителем в теор Флори — Ренера. Установлено, что значение $\chi_1$ не я ляется постоянным для данного р-рителя (ацето и изменяется с конц-ией полимера. Содержание п перечных связей, вычисленное из данных по набу нию при использовании среднего значения $\chi_1 = 0$ в теории Флора — Ренера, хорошо согласуется с р зультатами, найденными из данных по содержан гель-фракции в образцах (до значения $10^{-5}$ мол сшитых единиц на см³).

*II.* Изучено влияние различных факторов на пр цессы поперечного связывания и Д цепей, протека щие при ОБ пленок I в отсутствие кислорода. Пок зано, что степень поперечного сшивания пропорци нальна кол-ву поглощенного пленкой света. С увел чением толщины пленки I степень поперечного св зывания уменьшается. Кривые, характеризующ изменение кол-ва растворимой фракции при т-рах 0 30 и 50°, совпадают. Исходя из предположения, ч поперечное связывание происходит вследствие вза модействия полимерных свободных радикалов (обр зованных в начале ОБ), мобильность которых п низких т-рах снижается, авторы исследовали влиян ОБ в области т-р от 26 до —20° (т-ра стеклования

—17°). В этом случае показано, что время ОБ, необходимое для образования нерастворимой фракции, заметно растет с понижением т-ры. При —20° образования нерастворимой фракции не наблюдали даже при ОБ в течение 7,5 час. Отмечено, что скорость уменьшения вязкости при ОБ, т. е. скорость деградации, мало зависит от т-ры. Исследован состав летучих продуктов, выделяющихся при ОБ пленок. На основании полученных опытных данных предложен механизм р-ции Д I при его ОБ. В начале ОБ происходит отщепление от основной полимерной цепи боковых эфирных групп. Образующиеся при этом полимерные радикалы при взаимодействии друг с другом могут образовывать поперечные связи или деградировать. Л. Золотаревская

6Р80. **Классификация радиоактивных излучений по их действию на состояние π-электронов в цепи полимеров.** Синагава Йосия, Огура Мицуо. «Буссэйрон кэнкю», 1960, 8, № 1, 1—7 (японск.)

6Р81. **Новые исследования в области полимеризации.** Furukawa Junji. «Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind.», 1960, 13, № 8, 731—740 (японск.).—Обзор. Библ. 29 назв.

6Р82. **Механизм обрыва при полимеризации акрилонитрила.** Bailey B. E., Jenkins A. D. The mechanism of termination in the polymerization of acrylonitrile. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 6, 903—906 (англ.).—Путем сопоставления кинетич. длины цепи ν со степенью полимеризации установлено, что при полимеризации акрилонитрила при 60° в р-ре N,N-диметилформамида обрыв цепей происходит почти исключительно путем соединения полимерных радикалов. Величина ν определена при помощи динитрила азоизомасляной к-ты, меченной $C^{14}$. Х. Багдасарьян

6Р83. **Исследования в области механохимии полимеров. X. Инициирование полимеризации радикалами, образующимися при ультразвуковой деструкции макромолекул.** Берлин А. А., Дубинская А. М. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 9, 1426—1431 (рез. англ.).—На описанной ранее ультразвуковой аппаратуре (см. РЖХим, 1959, № 10, 34117; 1960, № 4, 16168) при частоте ультразвука (УЗ) 1500 *кгц* и интенсивности 2–50 *вт/см²* в среде очищенного от кислорода аргона исследованы деструкция и блок-привитая сополимеризация в неводн. средах (свободные от влаги р-ры полиметилметакрилата (I) в акрилонитриле (II), метилметакрилате и стироле). При действии УЗ на 1–2%-ные р-ры I во всех случаях наблюдали полимеризацию (ПМ) за счет макрорадикалов, образующихся при деструкции I, причем скорость ПМ падала в ряду II — метилметакрилат — стирол. Система I — II исследована подробно. При озвучивании р-ров I в II наблюдался индукционный период. При интенсивности 2 *вт/см²* скорость образования радикалов мала и не вызывает ПМ II, при 48 *вт/см²* деструкция протекает гораздо интенсивнее, чем при 7 *вт/см²* и скорость ПМ значительно выше. Для блок-сополимера, содержащего I-полиакрилонитрил в соотношении 30 : 70 снятый ИК-спектр содержит линии, характерные как для нитрильной группы (2233 *см*$^{-1}$), так и для эфирной (1720 *см*$^{-1}$). Термомеханич. кривые, снятые для блок-сополимера I — полиакрилонитрил (47 : 53), свидетельствуют об образовании очень разветвленной или частично сшитой структуры. При озвучивании р-ров I в II наблюдали пост-полимеризацию, как и при гетерогенной полимеризации II под влиянием γ-лучей. При комн. т-ре скорость пост-полимеризации мала, но с повышением т-ры заметно возрастает. Установлено, что в отсутствие полимера тщательно высушенные мономеры не полимеризуются под действием УЗ. Л. Золотаревская

6Р84. **Об активности катализатора Циглера, приготовленного из тетрахлорида титана и триэтилалюминия.** Kambara Shu, Yamazaki Noboru, Suzuki Nobuo. «Когё кагаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 1082—1084, A 60 (японск.; рез. англ.).—Исследована полимеризация (ПМ) изопрена в *н*-гексане в присутствии катализатора Циглера [$TiCl_4 — Al(C_2H_5)_3$]. Активность катализатора изучена в зависимости от условий его приготовления, а также от условий р-ции ПМ. В области исследованных т-р (0—60°) макс. выход имеет место при 30°. Мол. вес образующегося полимера уменьшается с ростом т-ры р-ции. При ПМ в *н*-гексане достигнуты бо́льшие выходы по сравнению с ПМ в ароматич. углеводородах. Активность катализатора быстро уменьшается даже при 0° в отсутствие мономера, поэтому желательно получать катализатор при пониженных т-рах или в присутствии мономера. Резюме автора

6Р85. **Полимеризация окиси пропилена и винильных соединений с помощью диэтилцинка в присутствии сокатализаторов.** Sakata Ryozo, Tsuruta Teiji, Saegusa Takeo, Furukawa Junji. Polymerization of propylene oxide and vinyl compounds by diethylzinc in the presence of cocatalysts. «Makromolek. Chem.», 1960, 40, № 1-2, 64—78 (англ.; рез. нем.).—Исследована полимеризация (ПМ) окиси пропилена (I) в присутствии металлоорганич. соединений, а также бинарных систем, включающих диэтилцинк (II) и кислород, II и спирт (метанол, этанол), II и воду. Из ряда изученных металлоорганич. соединений (II, диэтилкадмий, триэтилбор, триэтилалюминий и тетраэтилолово) только в присутствии II образуется твердый полимер с высоким выходом. При использовании систем, включающих метанол или этанол, установлено образование при ~20° высокомол. кристаллич. полимеров. Полимер, полученный в присутствии II и воды, включает 15,9% фракции, нерастворимой в холодном ацетоне (0°). На каталитич. активность бинарных систем, содержащих кислород, метанол или этанол, большое влияние оказывают алкоксиды цинка. При взаимодействии воды и II в гексане с последующим удалением р-рителя образуется твердое в-во желтого цвета (А), являющееся очень активным катализатором. В-во А включает растворимую и нерастворимую в гексане фракции, причем компоненты, определяющие его каталитич. активность, характеризуются структурами $C_2H_5—Zn—O—Zn—$ и $C_2H_5O—Zn—O—Zn—$. В присутствии систем II — вода и II — метанол проведена также ПМ винильных соединений (акрилонитрила, метилметакрилата, метилакрилата, винилакрилата, винилхлорида, стирола, *н*-бутилвинилового эфира), и показано, что в этом случае каталитич. активность систем II — метанол выше по сравнению с активностью системы II — вода. Образующийся при ПМ эквимолярной смеси, содержащей акрилонитрил и I в присутствии системы II — метанол, полимер (выход 14,8%) включает 0,7% фракции, растворимой в бензоле, и 14,1% фракции, нерастворимой в нем. Сделан вывод, что в присутствии указанного катализатора ПМ винильных соединений протекает по радикальному механизму, а полимеризация I по ионному. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1960, № 2, 7609; № 10, 41393, 41394; № 12, 50613. Л. Золотаревская

6Р86. **Полимеризация на окисных катализаторах.** Топчиев А. В. «Вестн. АН СССР», 1960, № 9, 41—47.—Рассмотрены факторы, влияющие на активность и стабильность окисно-хромовых катализаторов в полимеризации олефинов. А. Литманович

6Р87. **Исследование активности хромалюмомагнийсиликатных катализаторов в реакции полимеризации этилена в полиэтилен.** Зульфугаров З. Г., Зульфугарова Л. Ш., Мурадова С. А., Ширинова Э. Б., Агдамский Т. А., Алиев А. С. «Азәрб. кимјә ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 2, 107—115 (рез. азерб.).—Изучены новые типы хромалюмомагнийсиликатных катализаторов (КТ) в р-ции полимеризации этилена в полиэтилен и зависимость активности КТ от метода

введения их в окись хрома. Показано, что активность КТ зависит в основном от метода синтеза, при этом хим. состав носителей существенного влияния на активность не оказывает. Оптимальное соотношение окислов $Cr^{6+}$ и $Cr^{3+}$ в составе исследованных хром-метасиликатных КТ составляет 40—55 : 45—60, а максим. выходы полимеров на *г* КТ равны 92 и 114 *г* соответственно. Связи между каталитич. активностью КТ и их термограммами, пористостью, уд. объемом пор и насыпным весом не наблюдается. Показано, что все полученные полимеры имеют высококристаллич. структуру. Авторы полагают, что активной частью хромовых КТ являются соли хромистой к-ты или же кислые соли хромовой к-ты. Л. Золотаревская

6P88. **Полимеризация α-метилстирола, катализируемая йодом.** Hirota Kozo, Meshitsuka Gisuke, Takemura Fukuo, Tanaka Tatsuto. The polymerization of α-methylstyrene by iodine catalyst. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 9, 1316 (англ.).— Установлено, что $J_2$ инициирует полимеризацию (ПМ) α-метилстирола при 25°. Степень ПМ полимера за неделю достигала максим. значения при конц-ии $J_2$ 0,1—0,3%. Изучена зависимость конверсии мономера от времени при различных конц-иях $J_2$. Показано, что начальная скорость ПМ при повышенной конц-ии $J_2$ (0,2%) больше, чем при пониженной (0,1%), но в первом случае конверсия не превышает 25%, в то время как в последнем она >50% (при ПМ в течение 160 час.). [η] полимеров не зависит от времени ПМ и незначительно увеличивается в случае низких конц-ий $J_2$. На основании аналогии между ИК-спектрами полимеров, полученных при ПМ смеси α-метилстирола и метилметакрилата (объемное соотношение 1 : 1) в присутствии $J_2$ и в присутствии $SnCl_4$ сделан вывод о том, что изученная р-ция ПМ протекает по катионному механизму. Л. Золотаревская

6P89. **Молекулярно-весовое распределение в свободно-радикальной полимеризации, включающей неустойчивые связи.** Tâlat-Erben M., Emin Altan M. Molecular weight distribution in free-radical polymerizations involving transient linkages. В сб. «Междунар. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960, Секц. 2. М., 1960, 534—543 (англ.; рез. русск., франц.).— Выведены ур-ния для среднечисленной и средневесовой степени полимеризации и получена функция распределения по мол. весам при свободно-радикальной полимеризации, когда конкурируют процессы полимеризации и деструкции, как при постоянной конц-ии, так и с учетом изменения конц-ии во времени. Изменение в распределении, обусловленное наличием неустойчивых связей, происходит в большей степени в области длинных цепей, в то время как изменение в конц-ии более коротких цепей компенсируется новыми цепями, образующимися в процессе деструкции. Ю. Панов

6P90. **Радикальная полимеризация стирола в жидкой двуокиси серы.** Tokura Niichiro, Matsuda Minoru. Radical polymerization of styrene in liquid sulfur dioxide. «Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ.», 1960, A12, № 3, 280—290 (англ.).—Описана полимеризация (ПМ) стирола (I) в жидкой $SO_2$ в присутствии динитрила азоизомасляной к-ты (II) в атмосфере $N_2$. Полученный полимер имеет строение $[-CH_2CH(C_6H_5)-SO_2CH_2CH(C_6H_5)-]_n$ с молярным соотношением I : $SO_2$ = 2 : 1. Изучали влияние на состав полимера т-ры ПМ (40—60°), начальной конц-ии **II**, состава исходной смеси I и $SO_2$ и глубины ПМ. Состав остается постоянным и не зависит от перечисленных факторов. На основании этого сделан вывод, что процесс представляет собой не сополимеризацию I и $SO_2$, а радикальную ПМ комплекса, состоящего из 2 молей I и 1 моля $SO_2$ и образующегося до начала инициирования р-ции ПМ. Оставшаяся часть $SO_2$ является р-рителем. Скорость ПМ $R_p = \text{const}\cdot[\text{II}]_0^{1/2}[\text{I} + {}^1/_2\text{SO}_2]$. Вычисленная энергия активации ПМ 14,7 *ккал/моль*. В. Якубович

6P91. **Полимеризация акриламида, протекающая через перегруппировку молекул. II. О механизме реакции.** Ogata Naoya. The transition polymerization of acrylamide. Part II. On the reaction mechanism. «Makromolek. Chem.», 1960, 40, № 1-2, 55—63 (англ.; рез. нем.).—Исследован механизм полимеризации акриламида (I) в поли-β-аланин, катализируемой алкоголятом щел. металла. На начальной стадии алкоголят присоединяется к I с образованием анионной амидогруппы ($ROCH_2CH_2CONH^-Na^+$), у которой и протекает р-ция роста цепи. Предполагают, что обрыв обусловлен примесью воды. Энергия активации полимеризации I составляет 9,2 *ккал/моль*. Исследование ИК-спектров полимеров I подтверждает предлагаемую схему р-ции полимеризации. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 3P80. Л. Золотаревская

6P92. **Полимеризация октаметилциклотетрасилоксана в присутствии хлорного олова.** Андрианов К. А., Якушкина С. Е. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 10, 1508—1511 (рез. англ.).—При взаимодействии октаметилциклотетрасилоксана (I) с $SnCl_4$ при т-рах >100° имеет место раскрытие циклов и их полимеризация в линейные полимеры (ПМ) с высоким мол. весом (~350 000). $SnCl_4$ легко удаляется из полимера превращением в неактивный гидрат. Путем исследования термомеханич. свойств ПМ показано, что все ПМ в растворимой форме имеют те же показатели, что и ПМ I, полученный в присутствии $H_2SO_4$. Т-ра стеклования образца с мол. весом 350 000 равна —52°, т-ра разложения 350°. Установлено, что скорости раскрытия циклов и полимеризации увеличиваются с повышением конц-ии катализатора и т-ры.

$$\overset{SnCl_4}{\text{—Si—}\ddot{\text{O}}\text{—Si—}}\ \text{(активный центр) A}$$

Высказано предположение, что полимеризация I под влиянием $SnCl_4$ протекает через образование переходного комплекса (*A*). Л. Золотаревская

6P93. **О полимеризации дивинилбензаля.** Арбузова И. А., Костиков Р. Р., Пропп Л. Н. «Высокомолекул. соединения». 1960, 2, № 9, 1402—1404 (рез. англ.).—Полимеризацией в присутствии инициаторов радикального типа получен линейный полимер дивинилбензаля (см. РЖХим, 1961, 3P106). На основании аналитич. данных по ненасыщенности полимера, а также его растворимости сделан вывод о циклич. механизме полимеризации. В. Якубович

6P94. **Распределение длин последовательностей в сополимерах виниленкарбоната с винилацетатом.** Marder Herman L., Schuerch Conrad. Sequence length distributions in vinylene carbonate-vinyl acetate copolymers. «J. Polymer Sci.», 1960, 44, № 143, 129—142 (англ.; рез. франц., нем.).—Для определения средней длины последовательностей одинаковых мономерных единиц в сополимере виниленкарбоната ($m_1$) с винилацетатом ($m_2$) использовано то обстоятельство, что окисление получаемого после гидролиза сополимера —CHOH—CHOH— с —$CH_2$—CHOH— перйодатом (I) осуществляется лишь в том случае, когда OH-группы присоединены к соседним атомам углерода цепи. При этом на моль $m_1$ расходуются два моля I и образуется $(2\bar{n}_1 - 1)/\bar{n}_1$ молей муравьиной к-ты (II); $\bar{n}_1 = 1/P_{12}$ — средняя длина последовательности $m_1$, а $P_{12}$ — вероятность присоединения $m_2$ к цепи, оканчивающейся $m_1$. Сополимеризация проводилась при 55°; при этом константы сополимеризации $r_1 = 0,0578$, $r_2 = 3,71$. Получено 11 образцов с $m_1$ от 1 до 0; их точка плавления выше чем у чистого $m_2$ (125°). Для определения $n_1$ необходимо также учесть, что гомо-

полимер $m_2$ и сополимер расходуют дополнительное кол-во I на окисление промежуточного продукта — малонового диальдегида — до двуокиси углерода. Тогда отношение числа молей муравьиной к-ты II и I $II:I = m_1(1 + P_{11}) + 2m_2P_{12}^2/2m_1 + 4m_2P_{12}^2$. Эксперим. значения с точностью до 20% согласуются с теоретическими, полученными при указанных значениях $r_1$ и $r_2$. Т. Бирштейн

**6Р95. Новые термопластичные прозрачные сополимеры из производных одной кислоты, полученной ферментацией.** Condorelli E., Spano L. Nuovi copolimeri termoplastici transparenti da derivati di un acido ottenuto per fermentazione. «Poliplasti», 1960, 8, № 40, 3—7 (итал.).—Проведено кинетич. исследование процессов сополимеризации диметилитаконата (I) со стиролом и акрилонитрилом. Рассчитаны отношения реактивностей, состав азеотропных сополимеров и приведена сводка свойств азеотропного сополимера I — стирол и тройного сополимера I — стирол — акрилонитрил. Оба эти сополимера обладают высокими технич. характеристиками и могут быть получены в промышленном масштабе. Напротив, в силу ряда особенностей протекания процесса (медленная полимеризация с низкой конверсией) и малого мол. веса получаемого сополимера система I — акрилонитрил не перспективна. С. Френкель

**6Р96. Полиэфиры. II. Сополимеризация окиси пропилена с эпигалогидринами.** Yshida Sh. Polyethers. II. Copolymerisatiens of propylene oxide with epihalohydrins. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 6, 731—733 (англ.).—Сополимеризация окиси пропилена с эпихлоргидрином проведена в присутствии комплексного катализатора $FeCl_3$ — окись пропилена (РЖХим, 1957, № 11, 37888; 1960, № 2, 7608). Полученный сополимер разделяли на 3 фракции (Ф): I, нерастворимую (при 20°) в ацетоне; II, растворимую в ацетоне и нерастворимую в метаноле; III, растворимую в метаноле. Ф I — твердое в-во, II и III — пастообразные или жидкие в-ва. Установлено, что продукт, оставшийся после удаления кристаллич. полимера пропиленоксида из Ф I путем обработки ее в кипящем эфире, является сополимером. Из опытных данных, показывающих зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров, оценены константы сополимеризации: $r_1$(эпихлоргидрин) = 1,8±0,3, $r_2$(окись пропилена) = = 0,6 ± 0,5. При полимеризации эквимолярной смеси, включающей окись пропилена и эпифторгидрин, в присутствии упомянутого катализатора образуется твердый растворимый в ацетоне продукт. Из указанного продукта выделена нерастворимая в метаноле Ф — белый порошкообразный неклейкий материал, который, по-видимому, является смесью кристаллич. гомополимеров из взятых для составления исходной смеси мономеров. Сополимеризация эпихлогидрина с окисью 1,1-диметилена в присутствии катализатора $Al(C_2H_5)_3$ приводит к образованию только смеси гомополимеров (но не сополимера). Сообщение 1 см. РЖХим, 1961, 4Р67). Л. Золотаревская

**6Р97. Сополимеризация высших алкилвиниловых эфиров. II. Блочная сополимеризация с винилацетатом. III. Сополимеризация с акрилонитрилом и свойства сополимеров.** Akazome Giichi, Sakai Shizuyoshi, Murai Koichi. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1960, 17, № 183, 449—452; 452—455 (японск.; рез. англ.).—*II.* Константы сополимеризации винилацетата (II) с высшими алкилвиниловыми эфирами в присутствии перекиси лаурила при 50° имеют следующие значения: для систем I — винилоктиловый эфир $r_1$ = = 3,47±0,51, $r_2$ = 0±0,31; I — додециловый эфир $r_1$ = = 3,67±0,45, $r_2$ = 0±0,23; I — винилоктадециловый эфир $r_1$ = 4,50±0,58, $r_2$ = 0±0,35. С увеличением содержания винилового эфира в смеси мономеров скорость конверсии и мол. веса получаемых сополимеров (СП) уменьшаются. С увеличением степени конверсии мономеров содержание винилового эфира в СП увеличивается, а мол. вес СП уменьшается.

*III.* Сополимеризация акрилонитрила (II) с высшими алкилвиниловыми эфирами проведена в блоке и в эмульсии при 50° в присутствии перекиси бензоила. Константы сополимеризации систем II — винилоктиловый эфир, II — винилдодециловый эфир и II — винилоктадециловый эфир соответственно составляют $r_1$ = = 0,81±0,05, $r_2$ = 0,0±0,2; $r_1$ = 0,82±0,05, $r_2$ = 0,0±0,2; $r_1$ = 0,85±0,05, $r_2$ = 0,0±0,2. С увеличением содержания винилового эфира в мономерной смеси скорость сополимеризации и приведенная вязкость получаемого СП уменьшаются, а СП из жесткого состояния переходят в мягкое и пластичное и становятся растворимыми в обычных органич. р-рителях. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 10, 41402. Резюме авторов

**6Р98. Металлоорганические соединения и стереоспецифическая полимеризация.** Lefebvre G. Composés organométalliques et polymérisation stéréospécifique. «Rev. Inst. franç. pétrole», 1960, 15, № 4, 730—751 (франц.; рез. англ., исп.).—Обзор. Библ. 124 назв. Х. Багдасарьян

**6Р99. Анионно-координированная сополимеризация пропилена с бутеном-1.** Mazzanti G., Valvassori A., Sartori G., Pajaro G. Copolimerizzazione anionica coordinata del propilene con il butene-1. «Chimica e industria», 1960, 42, № 5, 468—474 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Описано получение сополимеров (СП) пропилена (I) с бутеном-1 (II) в присутствии катализаторов на основе галогенидов V и $Al(C_6H_{13})_3$ (III). Найдено, что сополимеризации I + II в присутствии III + $VCl_4$ $r_1$ = 4,39 и $r_2$ = 0,227, а в присутствии III + $VCl_3$ $r_1$ = 4,04 и $r_2$ = 0,252. Проведены опыты сополимеризации смесей I + II различного состава в *н*-гептане (с II, меченным $C^{14}$). Получено удовлетворительное совпадение между расчетными и экспериментально найденными величинами. Образовавшиеся высокополимеры обладали характеристич. вязкостью в тетралине при 135° 1,5—4,0, почти полностью экстрагировались кипящим *н*-гексаном и были рентгеноаморфны. ИК-спектры различных фракций СП полностью отличны от спектров соответствующих фракций гомополимеров I и II. Удовлетворительное совпадение опытных величин $r_1$ и $r_2$ с величинами, теоретич., рассчитанными из сополимеризации $C_2H_4$ + + I и $C_2H_4$ + II, подтверждает, что эти константы практически не зависят от природы конечной группы растущей цепи. Из опытов гомополимеризации I и II в присутствии III + $VCl_4$ установлено, что скорость гомополимеризации этих мономеров 1-го порядка относительно катализатора и олефина в жидкой фазе. Соотношение между скоростями гомополимеризации I и II равно 4,75, что очень близко к величине $r_1$, полученной для сополимеризации I + II. Сделан вывод, что константы скорости присоединения обоих мономеров к растущей цепи не зависят от природы концевой группы. В. Щекин

**6Р100. Предельная температура для полимеризации некоторых замещенных стиролов.** Mathieson A. R. Polymerisation ceiling temperatures of some substituted styrenes. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2778—2779 (англ.).—Предельная т-ра $T_c$, соответствующая равновесию полимеризация — деполимеризация, для ионной полимеризации с бимолекулярным ростом и мономолекулярным обрывом может быть определена из ур-ния $\ln(1/n) = E/RT + \ln(1/[M]) + \mathrm{const}$, где $n$ — степень полимеризации, $E$ — разность энергий активации для роста и обрыва цепи, $[M]$ — конц-ия мономера. При $[M]$ = 1 т-ре $T_c$ соответствует $n$ = 1. Показано (по литературным данным), что отношение $\ln n$ от $1/T$ не зависит от катализатора и р-рителя. Для пара-замещенных α-фенилстиролов $T_c$ возрастает с увеличением электронодонорных свойств заместителя. Х. Багдасарьян

**6Р101. О получении некоторых привитых сополимеров методом озонирования.** Козлов П. В., Иовлева М. М., Хакимова А. Х., Зезин А. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 10, 1575—1579 (рез. англ.).—По описанной ранее методике (см. РЖХим, 1960, № 8, 33506) осуществляли прививку (ПР) винилацетата на цепях озонированного полистирола (мол. вес 200 000). При соотношении исходных компонентов 1 : 1 содержание привитого винилацетата составляло 6—7 вес. %. Значительные изменения в соотношении исходных компонентов приводят к сравнительно малому изменению кол-ва привитого винилацетата, причем максим. кол-во ПР составляет 20%. Мол. вес боковых ветвей поливинилацетата для 11—20% ПР составляет 8000—12 000. Полученные привитые сополимеры (ПС) хорошо набухают в бензоле и метилэтилкетоне. В бензиловом, а также в β-фенилэтиловом спиртах при нагревании получают 3—4%-ные р-ры ПС. [η] ПС несколько уменьшается по сравнению с [η] исходного полистирола. В условиях термич. инициирования при 110° в течении 3—4 час. проводили ПР стирола к активированному озоном полиизобутилену (мол. вес 331 000). При соотношении полиизобутилена и стирола 1 : 10 процент ПР равен 30. Установлено также, что акриловая к-та сравнительно легко прививается на молекулах полиэтилентерефталата, причем процент ПР в этом случае достигает 53.
Л. Золотаревская

**6П102. Прививка некоторых мономеров к натуральному шелку и капрону при помощи γ-лучей.** Азимов С. А., Усманов Х. У., Кордуб Н. В., Слепакова С. И. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 10, 1459—1462 (рез. англ.).—Прививка (ПР) акрилонитрила (I) и стирола к натуральному шелку и капрону осуществлена путем погружения волокна в р-р мономера и последующего облучения его γ-лучами ($Co^{60}$, активность 1350 *кюри*). Установлено, что лучшим р-рителем для I в целях ПР его к шелку является вода. Для ПР к капрону хорошим р-рителем для I являются вода и этиловый спирт (привес в этом случае равен 24%). Установлено, что оптимальная доза облучения составляет $10^6$ рентгенов. Для доказательства процесса ПР исследованы ИК-спектры полученных образцов. Показано, что вследствие ПР в макромолекулы натурального шелка и капрона вводятся C≡N-группы (полоса 2270 *см*$^{-1}$). В спектре необлученного шелка обнаружены полосы 3080 и 3300 *см*$^{-1}$, отвечающие водородным связям в *цис*- и *транс*-положениях у пептидных групп; при облучении шелка большими дозами γ-лучей водородные связи сохраняются.
Л. Золотаревская

**6Р103. Прививка на целлюлозные макромолекулы посредством передачи цепи в боковые меркаптоэтильные цепи. I. Экспериментальный метод и полученные результаты.** Ray Chaudhuri D. K., Hermans J. J. Grafting onto cellulosic macromolecules through chain transfer to mercapto ethyl side — chains. I. Experimental procedure and results. В сб. «Междунар. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960. Секц. 1. М., 1960, 316—322 (англ.).—Описан метод получения этиленсульфида и меркаптопроизводных целлюлозы. Для меркаптоэтилирования использовались пленки целлюлозы, освобожденные от $O_2$. Для прививки мономер, очищенный от ингибитора, высушивали и перегоняли в вакууме. Реакционную смесь вымораживали жидким воздухом, а затем нагревали до 65°. Гомополимер удаляли экстракцией и определяли увеличение образца в весе. Полученный продукт при обработке ацетоном дает мутный р-р и твердый осадок, нерастворимый в бензоле, что доказывает факт прививки. В качестве мономеров взяты стирол и метилметакрилат. Определено влияние времени, конц-ии мономера и катализатора на степень прививки. Максим. увеличение в весе достигает 380%. Скорость прививки примерно пропорциональна конц-ии мономера и конц-ии катализатора в степени $^1/_2$. Рассмотрены свойства привитого полимера.
Г. Никонович

**6Р104. Прививка сополимеров винилпирролидона на декстран.** Shen K. P., Eirich F. R. Graft copolymers of vinyl pyrrolidone on dextran. В сб. «Междунар. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960. Секц. 1. М., 1960, 323—327 (англ.).—Для прививки использованы методы передачи цепи, активирования γ-излучением и УФ-светом в присутствии сенсибилизатора. Образование привитого полимера было подтверждено турбидиметрич. титрованием. Весовая фракция привитого мономера достигает 90%. Принимая во внимание, что мол. вес привитой ветви достигает 700 000, можно считать, что последняя входит в цепь в виде одной длинной молекулы, т. е. что имеет место образование блок-полимера. Прививка под действием γ-излучения очень незначительна. Для прививки при помощи УФ-света применен метод предварительного облучения декстрана, содержащего сенсибилизатор. Определена константа передачи цепи на декстран, равная $5 \cdot 10^{-4}$.
Г. Никонович

**6Р105. Влияние кислорода на радиолиз силиконов.** Pierre L. E. St., Dewhurst H. A. The effect of oxygen on the radiolysis of silicones, «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 8, 1060—1062 (англ.).—Изучали влияние $O_2$ под давлением 10 *атм* на радиолиз гексаметилдисилоксана (I). Последний облучали электронами с энергией 800 *кэв* до дозы $2{,}9 \cdot 10^{21}$ *эв/г*. Качественный и количественный анализы проведены химическим методом и методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопией. Продуктами окисления являются: R—COOH, $R—CH_2OOSi(CH_3)_2$ и $R—COOH_3$, где R = $(CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_2$—. Рассмотрено влияние этих продуктов на процессы сшивания полидиметилсилоксанов.
В. Якубович

**6Р106. Органосиликоновые полимеры. III. О сополимере диметилдиметоксисилана и дифенилдиметоксисилана.** Matui Masao. Organosilicon polymers. III. On the co-polymer of dimethyl-dimethoxysilane and diphenyl-dimethoxysilane. «Scient. Papers Inst. Phys. and Chem. Res.», 1960, 54, № 1, 141—145 (англ.).—С целью выяснения условий получения продуктов гидролиза с максимально возможной вязкостью исследован согидролиз диметилдиметоксисилана с дифенилдиметоксисиланом. Гидролиз проводили с применением 0,6, 0,2 и 0,1 н. р-ров NaOH. С увеличением содержания дифенилсилокси-групп в образующемся масле наблюдали уменьшение значений [η]. В отличие от продукта гидролиза диметилдиметоксисилана, содержащего небольшое кол-во линейного диметилполисилоксана с метоксильными концевыми группами, дифенилполисилоксан состоит только из циклич. полимеров — тримера и тетрамера. Для полученных продуктов определены содержание Si, а также т-ра плавления, уд. вес и показатель преломления. Структура продукта согидролиза зависит от различия в скорости полимеризации диметил- и дифенилсиландиолов. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 24, 99352.
Н. Мотовилова

**6Р107. Слабые связи в цепях полисахаридов и их отношение к индуктивным эффектам.** Ranby B. G. Weak links in polysaccharide chains as related to inductive effects. (Summary). В сб. «Междунар. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960. Секц. 3. М., 1960, 319—320 (англ.; русск., франц.).—Считают, что зависимость скорости кислотного гидролиза целлюлоз от их происхождения обусловлена индуктивным влиянием карбоксильных и карбонильных групп цепей. Эти группы могут присутствовать в исходном объекте или образовываться в процессе его переработки. Обсуждается механизм индуктивного эффекта в связи с общей концепцией р-ций полисахаридов.
Г. Н.

**6Р108. Скорость реакции эпоксисоединений с аминами.** Kakurai Toshio, Noguchi Tatsuya

«Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 7, 485—495 (японск.; рез. англ.).— Для изучения механизма р-ции вулканизации эпоксидных смол исследовано влияние р-рителей, амина и эпоксисоединения на скорость р-ции монофункциональных эпоксисоединений и вторичных аминов. Показано, что скорость р-ции в полярном р-рителе выше, чем в неполярном. Отмечено высокое ускоряющее действие спирт. гидроксила. С увеличением стерич. препятствий, связанных с присутствием аминов, константа скорости р-ции уменьшается. В присутствии фенил- и изопропилглицидилового эфиров константа скорости р-ции имеет бо́льшее значение, чем в присутствии окисей стирола и пропилена. При взаимодействии *н*-бутиламина (бифункциональный первичный амин) с фенилглицидиловым эфиром константа скорости в начальной стадии в 2—2,5 раза больше, чем во второй стадии. Энергия активации изученных р-ций составляет 13—14 *ккал/моль*. По резюме авторов

**6P109. Изучение высокополимерных акриловых производных. Сообщение 8.** Schutz J., Skoda W., Bayzer H. Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 8. Mitt. Pyrolyse von Vinyon N. «Monatsh. Chem.», 1960, 91, № 2, 263—269 (нем.).—Изучена термич. деструкция смешанного полимера из 40% полиакрилонитрила (I) и 60% поливинилхлорида (II) — «виньона N» (III) — при т-ре 160°. Показано, что нагревание III в течение 22 час. приводит к получению темно-коричневых продуктов, устойчивых к действию HCl и похожих на продукты термич. деструкции II. При нагревании III содержание хлора в нем уменьшается линейно со временем, а содержание азота остается неизменным. Растворимость в диметилформамиде падает сначала медленно, а затем быстро, и после 10—22 час. нагревания растворимая доля не превышает 5—10%. В ИК-спектре продукта деструкции III сильно ослаблены полосы, соответствующие валентным колебаниям C—Cl (11,40 μ) и C≡N (4,46 μ), но появляются полосы валентных колебаний N—H (3 μ) и конъюгированных связей C=C (6,20 μ) и деформационных колебаний CH=CH. Авторы полагают, что при термич. деструкции первичной р-цией является отщепление HCl от II с образованием полиеновых структур. Затем эти системы сопряженных двойных связей окисляются кислородом воздуха. Отщепляющийся HCl катализирует разложение I, идущее с образованием вторичных амидных связей и поперечным сшиванием молекул. Сообщение 7 см. РЖХим, 1960, № 1, 3447. И. Слоним

**6P110. Фотодеградация полиакрилонитрила в растворе.** Jellinek H. H. G., Schlueter W. A. Photodegradation of polyacrylonitrile in solution. «J. Appl. Polymer Sci.», 1960, 3, № 8, 206—212 (англ.; рез. франц., нем.).—Исследована фотодеградация полиакрилонитрила (I) под действием УФ-облучения (ОБ) (2537 A) при 25°. Путем измерения вязкости р-ров I до и после ОБ показано, что в присутствии кислорода доминирующей является р-ция деградации (Д) полимерной цепи, в то время как в отсутствие кислорода происходят Д цепи и некоторое поперечное связывание или рекомбинация образованных в процессе Д полимерных радикалов. Установлено, что после прекращения ОБ в течение длительного периода времени наблюдается эффект последействия. Процесс Д облученного в вакууме при 25° I, растворенного в смеси 80% этиленкарбоната и 20% пропиленкарбоната, изучен путем определения [η] как функции времени при разных значениях интенсивности света. Установлено, что на каждый поглощенный световой квант Д подвергаются $7{,}7 \cdot 10^{-4}$ связей полимерной цепи. Показано также, что ИК-спектры облученных и необлученных образцов I не имеют различий. Полученные результаты рассмотрены в свете теории беспорядочной Д с учетом того, что скорость разрыва связей пропорциональна числу C—C-связей в основной полимерной цепи в момент времени *t* и интенсивности УФ-света. Опытные значения констант скоростей, полученные при использовании теории беспорядочной Д, находятся в линейной зависимости от интенсивности света. Изложены предполагаемые схемы р-ций Д. Л. Золотаревская

**6P111. Механо-химические превращения и блоксополимеризация при замораживании растворов крахмала.** Берлин А. А., Пенская Е. А., Волкова Г. И. В сб. «Междунар. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960. Секц. 3. М., 1960, 334—343 (рез. англ., франц.).—Изучены продукты криолитич. деструкции (КД) крахмала (КР), полученные в результате последовательного замораживания и оттаивания (от —195 до —4°) его водн. р-ров. Они характеризуются заметным увеличением йодного числа и редуцирующей способности, а также скорости гидролиза минер. к-тами. В то же время уд. вязкость р-ров сильно уменьшается. Это связано с разрушением макромолекул и уменьшением степени полидисперсности в результате КД. Хранение продуктов КД при т-ре 20° приводит к уменьшению редуцирующей способности и увеличению уд. вязкости, что указывает на радикальный характер превращений КР. Наличие радикалов показано методом ЭПР. Аналогично ведет себя продукт, полученный путем механич. деструкции КР. Продолжительное нагревание продуктов КД на воздухе приводит к увеличению скорости гидролиза, что является результатом образования перекисей. Добавка 0,15—0,25%-ных р-ров этих продуктов способна вызвать деструкцию КР и ряда других полимеров. Радикальная теория КД позволяет объяснить возможность образования блок-сополимеров при совместном замораживании двух полимеров. Г. Никонович

**6P112. Регулируемое термическое разрушение нитрата целлюлозы. VII. Карбонильные соединения.** Wolfrom M. L., Arsenault G. P. The controlled thermal decomposition of cellulose nitrate. VII. Carbonyl compounds. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, **82**, № 11, 2819—2823 (англ.).—Исследованы продукты сгорания нитроцеллюлозы с целью выяснения характера карбонилсодержащих соединений (КС) в жидкой смеси продуктов сгорания. Бо́льшую часть КС составляют формальдегид (I) и глиоксаль (II). Со временем содержание карбонила в смеси уменьшается за счет старения и удаления летучих продуктов. Остаток после удаления I обрабатывали 2,4-динитрофенилгидразином (III). Полученный продукт фракционировали экстракцией 96%-ным спиртом. Растворимую фракцию разделяли хроматографически на 6 зон, из которых были выделены III ацетона, ацетальдегида и I, а также ряд других продуктов. Из нерастворимой фракции выделен глиоксаль-2,4-динитрофенилгидразон. Выделение ацетальдегида и ацетона из жидкости подтверждает, что продукты сгорания могут содержать ряд других соединений. Для анализа свежеприготовленной смеси продуктов сгорания был также использован метод газовой хроматографии. Удалось показать наличие акролеина и этилацетата (не считая уже известных продуктов). Приводится детальное описание эксперим. методов. Сообщение VI см. РЖХим, 1960, № 6, 25226. Г. Никонович

**6P113. Исследование сшивания полимеров. I. Деградация виниловой цепи при смешивании виниловых полимеров с каучуками на вальцах в воздушной среде.** Fujii Hidemaro, Kira Tsuneo, Goto Kunio, Koide Masaki. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1960, **17**, № 183, 385—390 (кит.; рез. англ.).—Смеси виниловых полимеров (поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата и полиэтилена) и каучуков получены путем вальцевания в воздушной среде. Полученную смесь фракционировали, выделяя каучук и виниловый полимер. Механич. деградацию винильной цепи при смешивании определяли из вискозиметрич. данных. По резюме авторов

6Р114. **Новое в развитии синтеза высокомолекулярных соединений. 1.** Линь И. Гаофэньцзы тунсюнь, 1859, 3, № 5, 269—277 (кит.).—Обзор, посвященный синтезу высокомолекулярных соединений за 4 года (1956—1959). Библ. 30 назв. Чжан Чжи-пин

6Р115. **Обзор современных направлений в работе по облучению полимеров.** Charlesby A. Survey of recent trends in polymer radiation work. «Large Radiat. Sources Ind. Vol. 2.» Vienna, 1960, 399—408. Discuss., 408 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Кратко рассмотрены современные направления в области радиационного воздействия на полимеры, а также радиационной полимеризации, в частности полимеризации при низких т-рах. Обсуждаются вопросы экономики технологии радиационного модифицирования полимеров. А. Литманович

6Р116. **Полимеризация под влиянием радиоактивного излучения.** Табата Йонэо. «Кобунси», 1960, 9, № 4, 212—216 (японск.)

6Р117. **Механизм облучения поливинилхлорида.** Wippler Constant. Irradiation mechanism in polyvinyl chloride. «Nucleonics», 1960, 18, № 8, 68—72 (англ.).—Обзор данных по облучению поливинилхлорида как такового и в р-рах (главным образом в тетрагидрофуране и циклогексаноне). Рассмотрены изменения свойств полимера в результате облучения, влияние добавок и механизм сшивания. Библ. 23 назв. А. Литманович

6Р118. **О структуре пространственных полимеров, получаемых поликонденсацией 2,4,6-три(гидроксиметил)-фенола.** Kämmerer H., Grossmann M., Umsonst G. Über die Struktur eines räumlich gebauten, aus 2.4.6-Tri-(hydroxymethly)-phenol erhaltenen Polykondensates. «Makromolek. Chem.», 1960, 39, № 1-2, 39—51 (нем.; рез. англ.).—Установлено, что при поликонденсации в расплаве 2,4,6-три(гидроксиметил)-фенола образуется полимер пространственного строения, в котором фенильные ядра соединены друг с другом метиленоэфирными связями. Этот вывод сделан на основании данных анализа продуктов расщепления полимера. На основании данных о возможных межатомных расстояниях и валентных углах рассмотрена пространственная структура получающегося полимера и сделан вывод, что возможно существование кольчатых структур, образованных тремя, четырьмя, пятью, шестью и бо́льшим числом фенильных ядер. Ю. Липатов

6Р119. **Из области гетероцепных полиамидов. XXIII. О поликонденсации дихлорангидрида окиси *бис*-(*n*-карбоксифенил)-фенилфосфина с гексаметилендиамином на границе раздела фаз.** Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Курашев В. В. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 5, 633—635 (рез. англ.).—Изучена р-ция получения фосфоросодержащих полиамидов методом неравновесной поликонденсации. Исходными компонентами в р-ции служили дихлорангидрид окиси *бис*-(*n*-карбоксифенил)-фенилфосфина (I) и гексаметилендиамин (II). I был получен из окиси *бис*-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина и хлористого тионила. При перемешивании к водн. р-ру II, содержащему рассчитанное кол-во едкого кали, добавляли равный объем бензольного р-ра I той же конц-ии. Р-ция проходила в течение 10 мин. Полученный полимер промывали и сушили при 100° в вакууме. Выход полиамида составлял 72—92% от теоретич. Приведенная вязкость 0,5%-ных р-ров в трикрезоле при 20° составляла 0,42—0,88. Исследование влияния конц-ии исходных реагентов на мол. вес полиамида показало, что вязкость изменяется по кривой с максимумом в точке, соответствующей конц-ии 0,01 *моль/л*. Характер кривой вязкость — конц-ия соответствует данным предыдущих работ по исследованию неравновесной поликонденсации (РЖХим, 1960, № 5, 20730). Отмечено, что при неравновесной поликонденсации полиамид, полученный из I и II, имеет больший мол. вес и лучшие механич. свойства, чем при равновесной поликонденсации. При этом в случае неравновесного процесса не предъявляется особых требований к чистоте исходных продуктов. Сообщение XXII см. РЖХим, 1960, № 16, 68212. П. Алиевский

6Р120. **Из области гетероцепных полиамидов. XXIV. О получении смешанных полиамидов на границе раздела фаз.** Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Козлов Л. В., Алыбина А. Ю. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 5, 673—678 (рез. англ.).—Исследована возможность получения смешанных полиамидов методом неравновесной поликонденсации. Исходными компонентами были смеси хлорангидридов адипиновой и изофталевой к-т, взятых в различных соотношениях, и гексаметилендиамина. Р-ция проводилась при перемешивании (мешалка, 1000 об/мин.). Полученные полимеры представляли собой смешанные полиамиды, обладавшие, в зависимости от молярного соотношения исходных хлорангидридов, различными свойствами. При увеличении содержания в исходной смеси хлорангидрида изофталевой к-ты до 60 мол.% растворимость сополимера в муравьиной к-те начинает уменьшаться. Степень кристалличности полученных сополимеров была меньше, чем в случае равновесной поликонденсации, а т-ра течения соответственно ниже. Это объясняется тем, что неравновесная поликонденсация протекает, в отличие от равновесной, при т-рах ниже т-р стеклования. Нагревание сополимеров в течение 20 мин. при 250° в атмосфере $N_2$ приводит к повышению т-р течения. Различия в реакционной способности исходных хлорангидридов в данных условиях не оказывают влияния на состав и свойства сополимеров. П. Алиевский

6Р121. **Окислительно-восстановительные полимеры пирогаллола.** Gregor H. P., Beltzer M. Pyrogallol redox polymers. В сб. «Междунар. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960. Секц. 1. М., 1960, 194—201 (англ.; рез. русск., франц.).—Изучали получение ионообменных смол конденсацией пирогаллола с формальдегидом в кислой и щел. средах в присутствии натриевой соли *о*-бензальдегидсульфоновой к-ты, увеличивающей пористость смолы. В качестве катализатора применяли NaOH. Полученные смолы отличались высокой стабильностью и практически не окрашивали проходящие через них р-ры. Для их характеристики определяли скорость, с которой суспензия частиц смолы (диам. ~0,4 *мм*) восстанавливала 0,8 *М* р-р $FeCl_3$ и 0,25 н. $H_2SO_4$ при 25°. Скорость р-ции определялась в основном диффузией в частицы смолы. Изучали также восстановление хинона, скорость диффузии которого значительно выше, чем скорость диффузии $Fe^{3+}$; коэф. диффузии в этом случае был примерно в 100 раз выше. Были определены стандартные потенциалы смолы путем ее встряхивания с растворимой окислительно-восстановительной системой. Ионообменная способность была испытана по отношению к различным окислительным агентам, причем было показано, что потери ее при повторных циклах незначительна; смола может быть регенерирована р-ром гидросульфита натрия в NaOH. Применима также хиноидная форма смолы. Указанные смолы могут найти применение в разнообразных областях металлургии, фотографии и др. Н. Мотовилов

6Р122. **Полиуретаны. I. Полимеризация в растворе диизоцианатов с этиленгликолем.** Lyman Donald J. Polyurethanes. I. The solution polymerization of diisocyanates with ethylene glycol. «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 145, 49—59 (англ.; рез. франц., нем.).—При взаимодействии различных диизоцианатов (*м*-фенилен-, *n*-фенилен-2,4-толуолдиизоцианатов, метилен-*бис*-(4-фенилизоцианата) (I), дурол-, дифенилендиизоцианата, *бис*-(4-изоцианатофенил)-сульфона, 4,4'-диизоцианата дифенилового эфира 3,3'-диметил-4,4'-дифенил-1,5-нафталиндиизоцианата) с этиленгликолем (II) в р-ре получены соответствующие полиуретаны. При изучении

ни влияния различных факторов на ход р-ции установлено, что при использовании в качестве р-рителей диметилсульфоксида и тетраметилсульфона и диметилсульфоксида (4-метилпентанона-2) (50 : 50) кол-во побочных р-ций минимально. Установлены оптимальные условия р-ции для получения высокомолекулярных полиуретанов: время 1—2 часа, т-ра 110—140°; при этом реагирующие в-ва должны вводиться в реакционную смесь в эквимолярных кол-вах. Отмечено, что для получения полиуретанов из I и II введение диметилсульфоксидного р-ра последнего необходимо проводить при быстром перемешивании суспензии I в 4-метилпентаноне-2; время р-ции в этом случае 1—1,5 часа, т-ра 110—120°. Полимер, полученный из **I** и **II**, выделен из р-ра в виде белого порошка. Методами светорассеяния и осмотич. измерениями показано, что указанный полимер имеет линейную структуру и высокий мол. вес, причем из него могут быть получены волокна и пленки, физ.-мех. свойства которых сравнимы с аналогич. свойствами товарных полимеров (Милара). Л. З.

**6Р123. Синтез и свойства комплексообразующих смол, содержащих ди-(карбоксиметил)-аминовые группы.** Okawara Makoto, Komeda Yoshiaki, Imoto Eiji. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1960, 17, № 177, 30—36 (японск.; рез. англ.).—На основе хлорметилированного полистирола приготовлена новая комплексообразующая смола (СМ). 25 *г* измельченного полистирола (включающего 0, 2, 4, 6 или 7,5% дивинилбензола) (I) перемешивают 1 час со 110 *мл* хлорметилового эфира при 30°, добавляют 6,3 *г* $ZnCl_2$, в течение 30 мин., перемешивают 3 часа, на другой день добавляют 30 *мл* воды и получают хлорметилированный полистирол (II), который промывают водой, спиртом, эфиром, сушат в вакууме; II содержит от 12,7 до 19,2% Cl и имеет обменную емкость для $Cu^{2+}$ при pH 5,1 от 0,046 до 1,24 *мэ/г*. Смесь 15 *г* **II** и 70 *мл* пиридина перемешивают 40 мин. при 80°, добавляют 9,2 *г* иминодиацетонитрила (III), перемешивают 4 часа при 80°, фильтруют, промывают последовательно водой, разб. HCl, водой, спиртом, эфиром и получают N-ди-(цианометил)-аминометилполистирол (IV). 7 *г* **IV** тщательно размешивают с 200 *мл* воды, добавляют 12%-ный KOH и кипятят 3 часа (или 75 *г* **IV** кипятят 4 часа с 750 *мл* конц. HCl), полученные реакционные смеси нейтрализуют (приведены кривые нейтр-ции) и получают СМ, характеризующиеся содержанием ди-(карбоксиметил)-аминометильных групп. 6 *г* II нагревают (50—60°, 1 час) с 20 *мл* $CHCl_3$, добавляют р-р 6 *г* гексиламина в 40 *мл* $CHCl_3$ и кипятят 3 часа; полученную смолу кипятят 3 часа с 16 *мл* конц. HCl и 150 *мл* спирта; 3,8 *г* образовавшегося хлоргидрата аминометилполистирола (V) в 30 *мл* спирта добавляют к р-ру 8,4 *г* $ClCH_2COOH$, нейтрализованному NaOH, слабо подщелачивают р-ром NaOH, нагревают 6 час. при 80°, поддерживая щел. среду добавками р-ра NaOH, и получают СМ, который промывают разб. HCl, водой и спиртом. К смеси **1,9** *г* **V**, 20 *мл* воды, 0,4 *г* NaOH и 2,4 *г* NaCN добавляют тремя равными порциями (каждую в течение 20 мин. при т-ре соответственно 80, 90 и 95°) смесь 4 *г* 31%-ного формалина и 25 *мл* воды, удаляют выделяющийся $NH_3$ в вакууме и смесь подкисляют HCl; полученная СМ, включающая 7,5% I, не образует внутрикомплексных соединений с $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Ni^{2+}$ и $Ba^{2+}$; ее обменная емкость к $Cu^{2+}$ и $Hg^{2+}$ равна соответственно 0,8 и 2,9 *мэ/г* в одинаковых условиях; сродство СМ к $Cu^{2+}$ изменяется в зависимости от pH и достигает максимума при pH 5,1. При pH 0,7 на колонке со СМ (1 × × 10 *см*) удается разделить смесь 0,05 н. р-ров $Cu^{2+}$ и $Hg^{2+}$ при пропускании р-ра со скоростью 0,45 *мл/см²/мин*. СМ, не включающая I, растворима в воде. На основе изучения УФ-спектров очищенных водорастворимых образцов СМ без добавок и с добавкой $Cu^{2+}$ в отношении 2 : 1 сделано заключение, что в комплексообразовании принимает участие только одна из карбоксильных групп $N(CH_2COOH)_2$. 16 *г* поливинилового спирта (мол. вес 2210) и 25 *г* диэтилацеталя бромацетальдегида нагревают 12 час. при 80°; 1 *г* полученного полимера (VI) $[OCHCH_2CHOCHCH_2Br]_n$ (содержание Br 31,5%) кипятят 2 часа с 40 *мл* пиридина и 7,6 *г* **III**, р-ритель отгоняют в вакууме, полимер растворяют в разб. HCl, фильтруют и осаждают ацетоном; в полученном продукте омыляют нитрильные группы и получают полимер (VII) $[OCHCH_2CHOCHCH_2N(CH_2COOH)_2]_n$. Аналогично, из 4 *г* **VI**, 4,5 *г* иминодиуксусной к-ты (VIII) в 120 *мл* пиридина также получают **VII**. Смесь 24 *г* безводн. полиметакрилата, 40 *мл* толуола и 45 *г* $PCl_3$ нагревают 7 час. при 80°; полученный полихлорангидрид (1 *г*) нагревают (6 час., 80°) с 1,5 *г* **VIII** в абс. пиридине и диметилформамиде в присутствии небольших кол-в NaOH и получают полимер (IX) $[-CH_2C(CH_3)-CON(CH_2COO)_2]_n$. Полимеры **VII** и **IX** являются комплексообразующими смолами; обменная емкость для $Cu^{2+}$ (при pH 5) составляет для **VII** и **IX** соответственно 0,295 и 1,56 *мэ/г*. Л. Яновская

**6Р124. Сополимеризация диэтиленамидов кислот фосфора с бифункциональными органическими соединениями.** Гречкин Н. П. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 3, 592—593.—Показано, что диэтиленамиды к-т фосфора (I) взаимодействуют с дифункциональными органич. соединениями (ДОС) с образованием линейных сополимеров. Свойство I присоединяться к ДОС может быть использовано для сшивания полиамидных и полиэфирных цепей. При нагревании эквимолярных кол-в диэтиленамида изопропилтиофосфорной к-ты с себациновой к-той (II) до 110—120° образуется каучукоподобное в-во с большим коэффициентом растяжения. При нагревании эквимолярных кол-в диэтиленамида этилфосфорной к-ты (III) с бензидином (IV) до 125—130° образуется твердый прозрачный полимер, высокоэластичный в интервале т-р 150—220°. 1 моль II, 0,9 моля тетраметиленгликоля и 0,1 моля III при 180 или при 230° (вакуум) образуют воскообразный полимер, т. пл. ~60°. 1 моль II, 0,9 моля IV и 0,1 моля III в токе $N_2$ при 220° образуют твердый роговидный полимер. С. Рейтбурд

**6Р125. Получение полимерного *бис*-перфторметилфосфонитрила.** Tesi G., Haber C. P., Douglas C. M. The preparation of a polymeric bisperfluoromethylphosphonitrile. «Proc. Chem. Soc.», 1960, June, 219—220 (англ.).—Синтезирован $[(CF_3)_2PN]_x$ путем медленного разложения азида *бис*-перфторметилфосфиновой к-ты (50—60°/37 *мм*). Полученный аморфный воскообразный продукт с т. пл. 90—94° нерастворим в обычных органич. р-рителях и не изменяется при кипячении с $H_2SO_4$, $HNO_3$ и $HClO_4$. 10%-ный р-р NaOH вызывает частичный гидролиз, сопровождающийся выделением одного моля $CHF_3$ на звено $(CF_3)_2PN$. О. Ив

**6Р126. Синтез модельных веществ для полиакрилонитрила и его сополимеров. I. Синтез модельных веществ для полиакрилонитрила. (I).** Takata Toshihiro, Taniyama Masakazu. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1959, 16, № 175, 693—698 (японск.; рез. англ.).—Синтезированы 2,4-дицианопентан (I), 1,3-дицианобутан (II) и глутаронитрил (III), 2,4,6-трицианогептан (IV), 1,3,5-трицианогексан (V) и 2,4,6,8-тетрацианононан (VI) как модели димеров, тримеров и, соответственно, тетрамера полиакрилонитрила (VII). Сравнены ИК-спектры (даны кривые) изобутиронитрила, **I, IV, V** и **VII**. Смесь эквивалентных кол-в $C_2H_5ONa$, этилового эфира циануксусной к-ты (VIII) и метакрилонитрила в абс. спирте нагревают 4 часа при 75—78°, нейтрализуют $CH_3COOH$, упаривают, обрабатывают водой, извлекают эфиром и получают α-карбэтокси-α′-метилглутаронитрил (IX), выход 70%, т. кип. 120—122°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4441, $d_4^{20}$ 1,0612. Смесь эквимолярных

кол-в $C_2H_5ONa$, IX и $CH_3J$ в абс. спирте нагревают 2 часа при 80°, упаривают, извлекают эфиром и получают α-карбэтокси-α,α′-диметилглутаронитрил (X), выход 76,4%, т. кип. 129°/4 *мм* $n^{20}D$ 1,4382, $d_4^{20}$ 1,0197. К р-ру 50 *г* 85%-ного КОН в 580 *мл* абс. спирта при охлаждении добавляют по каплям 142 *г* X; кристаллы отделяют, промывают спиртом, сушат при ~20° в вакууме, обрабатывают при охлаждении конц. HCl (до кислой р-ции на конго), извлекают эфиром и получают α-карбокси-α,α′-диметилглутаронитрил (XI), выход 74,5%, т. пл. 63—65°. 29 *г* XI и 20 *г* Cu перегоняют при 200°/3 *мм*; дистиллят растворяют в толуоле, промывают 10%-ным $K_2CO_3$ и получают I, выход 83,8%, т. кип. 92°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4311, $d_4^{20}$ 0,9269. 14 *г* I перегоняют при 3 *мм* (в бане при 150—200°) и получают α-циано-α,α′-диметилглутаримид, выход 78,6%, т. пл. 131—132,5° (из сп.). Омыление IX, подобно омылению X, дало α-карбокси-α′-метилглутаронитрил (XII), выход 74,2%, порошок. Аналогично получению I из 53 *г* XII получены II, выход 66,5%, т. кип. 103°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4325, $d_4^{20}$ 0,9535, и 0,5 *г* α-метил-α′-цианоглутароимида, т. пл. 179—180° (из водн. сп.). К смеси р-ра 138 *г* Na в 3 *л* абс. спирта и 678 *г* VIII при 40° за 23 мин. добавляют 318 *г* акрилонитрила и аналогично IX выделяют α-карбэтоксиглутаронитрил, выход 30,9%, т. кип. 157—159°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4478, $d_4^{20}$ 1,0954; полученный продукт омыляют подобно X и получают α-карбоксиглутаронитрил (XIII), выход 78,5%. Из 78 *г* XIII аналогично I получают III, выход 75,5%, $n^{20}D$ 1,4347, $d_4^{20}$ 0,9983, и 0,3 *г* α-цианоглутароимида, т. пл. 215° (из сп.); последний получен также из XIII при его перегонке (200°/2 *мм*), выход 35,7%. К смеси р-ра 4,6 *г* Na в 200 *мл* абс. спирта и 36 *г* IX (перемешивание 1 час при 20°) за 3 мин. при 70—75° добавляют р-р 21 *г* α-хлоризобутиронитрила в 21 *мл* абс. спирта, перемешивают 30 мин., нейтрализуют по лакмусу, упаривают в вакууме, обрабатывают водой, извлекают эфиром и получают 2,4,6-трициано-4-карбэтоксигептан (XIV), выход 73,5%, т. кип. 200—205°/2 *мм*, т. пл. 72—74° (из сп.). К 1,1 н. спирт. КОН при ~20° добавляют по каплям 12,3 *г* XIV в 150 *мл* абс. спирта, упаривают в вакууме при ~20°, обрабатывают небольшим кол-вом воды и промывают эфиром; щел. р-р подкисляют конц. HCl, извлекают эфиром и получают 2,4,6-трициано-4-карбоксигептан, выход 64%, т. пл. 130° (из этилацетата); полученный продукт декарбоксилируют нагреванием (200°/5 *мм*) и получают IV, выход 84,5%, т. кип. 178—182°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4606, $d_4^{20}$ 1,01116. Аналогично получению XIV из IX и α-хлорпропионитрила получают 1,3,5-трициано-3-карбэтоксигексан, выход 65,1%, т. кип. 196—198°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4620, $d_4^{20}$ 1,0962; его омылением, подобным омылению XIV, получают 1,3,5-трициано-3-карбоксигексан, выход 88,7%, который декарбоксилируют и подобно IV получают V, выход 70%, т. кип. 195—196°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4609, $d_4^{20}$ 1,0278. Смесь р-ра 4,6 *г* Na в 90 *мл* абс. спирта, 36 *г* IX, и 17,4 *г* метиленбромида нагревают 4 часа при 87—97°, оставляют на ночь, нейтрализуют $CH_3COOH$, выливают в 1 *л* воды, извлекают этилацетатом, после удаления р-рителя выдерживают 10 час. при 2 *мм* (20°) и получают 2,4,6,8-тетрациано-4,6-дикарбэтоксинонан, выход 75,2%; к 50 *г* полученного продукта (без очистки) в 200 *мл* абс. спирта при ~20° добавляют за 20 мин. р-р 18 *г* 85%-ного КОН в 270 *мл* абс. спирта, перемешивают 7 час., оставляют на ночь и получают К-соль 2,4,6,8-тетрациано-4,6-дикарбоксинонана, выход 76%, ее обрабатывают при охлаждении 35%-ной HCl (по конго), извлекают этилацетатом и получают 2,4,6-трициано-4,6-дикарбоксинонан, выход 91%, т. пл. 90—93°, его декарбоксилируют нагреванием (200°/1 *мм*) и получают VI, выход 50%, т. пл. 62—63°. Л. Яновская

**6Р127. Кристаллические полимеры диметилкетена.** Natta Giulio, Mazzanti Giorgio, Pregaglia Gianfranco, Binaghi Marco, Peraldo Mario. **Crystalline polymers of dimethylketene.** «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 17, 4742—4743 (англ.).—Путем полимеризации диметилкетена в толуоле при —60° в присутствии трибромида Al (молярное соотношение мономера: катализатор ≈ 1500) приготовлен кристаллич. полимер (ПМ) с регулярной структурой. [η] фракции ПМ, не экстрагируемой кипящим бензолом, составляет 0,7 (в нитробензоле при 135°), т. пл. 250—255°. ИК-анализ указывает на наличие в ПМ карбонильных и метильных групп. Исследование хим. свойств ПМ позволяет сделать заключение, что его макромолекулы образованы путем присоединения «голова к хвосту» мономерных единиц $—C(CH_3)_2CO—$. При полимеризации диметилкетена в присутствии триэтилалюминия образуется полимер, содержащий экстрагируемую на 70% в кипящем бензоле (но не в кипящем ацетоне) высококристаллич. фракцию (Ф), для которой [η] (в тетралине при 135°) равна 0,4. ИК-анализ Ф указывает на наличие в ней эфирных групп. Хим. исследования Ф (обработка тетрагидрофуранового р-ра Ф $LiAlH_4$, а также ее озонолиз) указывают на то, что макромолекулярные цепи Ф включают мономерные участки, характеризующие Ф, а также группы $(CH_3)_2C{=}CO—$. Л. З.

**6Р128. Полимирцен.** Marvel C. S., Hwa Charles C. L. **Polymyrcene.** «J. Polymer Sci.», 1960, 45, № 145, 25—34 (англ.; рез. франц., нем.).—Изучена полимеризация мирцена (I) (2-замещенного бутадиена-1,3) с помощью катализаторов Циглера: (*изо*-$C_4H_9)_3Al$ (II) — $TiCl_4$ (III) и II — $VCl_3$ (IV), а также в эмульсии в присутствии свободно-радикальных инициаторов полимеризации. В присутствии II—III (мол. соотношение Al/Ti = 2—2,5) полимеризация I протекает с высокой скоростью, причем полимер (ПМ) с наивысшим мол. весом образуется при 0°. Конверсия равна 80%. ПМ почти полностью растворимы в органич. р-рителях. При полимеризации I в присутствии II—IV в гептане при 25° образуется каучукоподобный продукт со значительно бо́льшим, чем в предыдущем случае, мол. весом и высоким колич. выходом, но 15—20% ПМ нерастворимы в органич. р-рителях. Наилучшее мол. соотношение II/IV в этом случае составляет 5—8,5. Установлено, что в указанных выше ПМ, а также в ПМ, полученных в присутствии свободно-радикальных инициаторов, диеновые участки в полимерной цепи соединены в положении 1,4. Мол. цепь полимирцена, приготовленного в присутствии эфирата $BF_3$, не содержит винильных, винилиденовых или изопропилиденовых групп. Структура указанного полимирцена аналогична структуре ПМ β-пинена, полученного путем катионной полимеризации. Л. Золотаревская

**6Р129. О неисследованных природных высокополимерах.** Симода Исао. «Кобунси», 1960, 9, № 3, 173—175, 167 (японск.)

---

**6Р130. О связи между твердостью и химическим составом трехмерных полиэфирных смол.** Roth Heinz. Über die Beziehung zwischen Härtung und chemischer Konstitution dreidimensionel vernetzter Polyesterharze. Diss. Dokt. Naturwiss., Techn. Hochschule Stuttgart, 1960, 78 S., ill. (нем.)

**6Р131. О полимеризации аллиловых эфиров.** Schulthess Alex von. Über die Polymerisation von Allylestern. Diss. Dokt. techn. Wiss., Techn. Hochschule Zürich. Zürich, Juris-Verl., 1960, 57 S., ill. (нем.)

---

**См. также: Физика полимеров.** Оптич. активность 6Б171. Структура 6П5, 6П220. Динамич. механич. свойства 6П47. Текучесть 6П53. Вытяжка волокон 6П372. Рентгенографич. исследования 6П373, 6П375. Структура волокон 6П374. Набухание 6П376. Белки 6С120, 6С151. **Химия полимеров.** Полимеризация 6П7, 6П17. Действие облучения 6П14. Отверждение 6П222. Поликонденсация 6П48, 6П383, 6П384, 6П386. Деструкция 6П13, 6П30, 6П31. Реакции полимеров 6П395. **Белки** 6С135, 6С143, 6С153, 6С160

## СИСТЕМА НУМЕРАЦИИ РЕФЕРАТОВ

С 1961 г. изменена система нумерации рефератов. Каждый раздел в каждом номере журнала имеет самостоятельную нумерацию. Перед порядковым номером реферата указывается номер журнала и буквенный индекс данного раздела (значения буквенных индексов см. Содержание на 2-й странице обложки).

Отдельному выпуску Биологическая химия присвоен индекс С.

Примеры:

Номер **1А12** означает, что реферат находится в 1-м номере журнала, в разделе **А** (Общий раздел) и имеет порядковый номер 12.

Номер **12Б125** означает, что реферат находится в 12-м номере журнала в разделе **Б** (Физическая химия) и имеет порядковый номер 125.

Номер **4С1276** означает, что реферат находится в 4-м номере выпуска Биологическая химия (индекс С) и имеет порядковый номер 1276.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А



### Б



### В

## О



## П



## Р

## A



## B

## C

## D

## H

I

L

## P

T

## X



## Y



## Z



# УКАЗАТЕЛЬ АВТОРСКИХ СВИДЕТЕЛЬСТВ СССР

| № свидет. | Номер реф. | № свидет. | Номер реф. | № свидет. | Номер реф. | № свидет. | Номер реф. | № свидет. | Номер реф. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 110579 | 6Л99 | 125554 | 6Л90 | 125673 | 6П357 | 129206 | 6Л560 | 131508 | 6М355 |
| 122747 | 6Л192 | 125560 | 6Л112 | 125679 | 6П348 | 129782 | 6П704 | 131669 | 6К432 |
| 123750 | 6Л51 | 125561 | 6Л113 | 126611 | 6П359 | 129785 | 6П413 | | |
| 123946 | 6Л203 | 125669 | 6П363 | 128275 | 6К287 | 130466 | 6Н361 | | |
| 125369 | 6П358 | 125672 | 6П349 | 128603 | 6П346 | 130911 | 6П538 | | |

# УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

of the Ai

of the Navy

of War 6K129
tomic Energy
K5, 6K9
es Rhône-Pou-
Л96, 6Л330,
5, 6M337,

Co. 6Л146,

T. Co., Inc.

6H276
er Mills, Inc.

Corp. 6Л511
187

a Chemical

30

1
. Ltd 6M34
elez P., A-
ez G. 6П35
ation Ltd

r Akt. Ges.

ctric Corp.

П145
23
6Л205
i Research
6
Inc. 6Л511
6Л429

7
rnes & Co.

23
czne Przed-
aństwowe

Azotowego
6, 6Л167
Barwni-
zedsiębior-
6Л240

744(26

he Ai

Navy

6K12
Energy
9
ne-Pon-
JI330,
M337,

6JI46,

Inc.

, Inc.

6JI511

emical

M348
, At-
JI350
Ltd

Ges.

Corp

earch

JI516

Co.

rzed-
we

wego
67
wni-
ior-

A

CH

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

## ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ДИРЕКТОР ИНСТИТУТА — профессор **А. И. Михайлов**

**Реферативный журнал издается в следующих сериях:**

АВТОМАТИКА И РАДИОЭЛЕКТРОНИКА — Главный редактор канд. техн. наук **А. С. Бучинский**
АСТРОНОМИЯ И ГЕОДЕЗИЯ — Главный редактор профессор **К. Ф. Огородников**
БИОЛОГИЯ — Главный редактор канд. биол. наук **В. П. Доброхвалов**
ГЕОГРАФИЯ — Главный редактор доктор геогр. наук **А. А. Насимович**
ГЕОЛОГИЯ — Главный редактор профессор **Е. Е. Захаров**
ГЕОФИЗИКА — Главный редактор профессор **И. А. Хвостиков**
ГОРНОЕ ДЕЛО — Главный редактор доктор техн. наук **Е. М. Фаерман**
МАТЕМАТИКА — Главный редактор канд. физ.-мат. наук **Р. В. Гамкрелидзе**
МАШИНОСТРОЕНИЕ — Главный редактор канд. техн. наук **В. З. Фрейдберг**
МЕТАЛЛУРГИЯ — Главный редактор член-корр. АН СССР **Н. В. Агеев**
МЕХАНИКА — Главный редактор академик **Л. И. Седов**
ТРАНСПОРТ — Главный редактор канд. техн. наук **В. Т. Осипов**
ФИЗИКА — Главный редактор профессор **Э. В. Шпольский**
ХИМИЯ (с Биохимией) — Зав. отделом профессор **В. В. Кафаров**, гл. редактор **В. В. Серпинский**
ЭКОНОМИКА ПРОМЫШЛЕННОСТИ — Главный редактор профессор **С. М. Лисичкин**
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА И ЭНЕРГЕТИКА — Главный редактор профессор **Б. М. Тареев**

---

# REFERATIVNYI ZHURNAL

## INSTITUTE OF SCIENTIFIC INFORMATION, ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR

DIRECTOR OF THE INSTITUTE Professor **A. I. Mikhailov**

**The Referativnyi Zhurnal is published in the following series:**

AUTOMATION AND RADIOELECTRONICS — Chief editor Candidate of Technical Sciences **A. S. Buchinsky**
ASTRONOMY AND GEODESY — Chief editor Professor **K. F. Ogorodnikov**
BIOLOGY — Chief editor Candidate of Biological Sciences **V. P. Dobrokhvalov**
GEOGRAPHY — Chief editor Doctor of Geographical Sciences **A. A. Nasimovich**
GEOLOGY — Chief editor Professor **E. E. Zakharov**
GEOPHYSICS — Chief editor Professor **I. A. Khvostikov**
MININC — Chief editor Doctor of Technical Sciences **E. M. Feierman**
MATHEMATICS — Chief editor Candidate of Physical and Mathematical Sciences **R. V. Gamkrelidze**
MECHANICAL ENGINEERING — Chief editor Candidate of Technical Sciences **V. Z. Freidberg**
METALLURGY — Chief editor Corresponding member of the USSR Academy of Sciences **N. V. Ageev**
MECHANICS — Chief editor Academician **L. I. Sedov**
TRANSPORT — Chief editor Candidate of Technical Sciences **V. T. Osipov**
PHYSICS — Chief editor Professor **E. V. Shpolsky**
CHEMISTRY (with Biochemistry) — Chief of Department Professor **V. V. Kafarov**, Chief editor **V. V. Serpinsky**
ECONOMICS OF INDUSTRY — Chief editor Professor **S. M. Lisichkin**
ELECTRICAL ENGINEERING AND ENERGETICS — Chief editor Professor **B. M. Tareev**

---

**Editorial Office: Moscow D-219, Baltijskaja ulitza, 14**

Технический редактор *С. А. Литвак*

Подписано к печати 14/III-1961 г. Тираж 2975 Формат бумаги 84×108$^{1}/_{16}$
Зак. 1461 Печ. л. 76,26 Бум. л. 23$^{1}/_{4}$ Уч.-изд. л. 143,0

2-я тип. Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10


21

Цена 4 р. 05 к.

